

Ewa Słomińska
Ryszard Paweł Kostecki

Mechanika Kwantowa

Notatki z wykładów dr hab. Ernesta Aleksego Bartnika

4 października 2002 — 17 stycznia 2003

wersja notatek: 0.77

data ostatniej rewizji: 5 września 2004

najnowsza wersja dostępna jest na stronie: <http://www.rysieq.prv.pl>

komentarze do notatek prosimy przesyłać pod adres: rpkost@fuw.edu.pl

Słowo wyjaśnienia

Niniejszy tekst jest kompletnym zbiorem notatek z wykładów *Mechaniki Kwantowej I* prowadzonych przez E.A. Bartnika w semestrze zimowym roku akademickiego 2002/2003 na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Inicjatywę przepisywania na bieżąco do \TeX -a i publikowania w sieci kolejnych wykładów powzięła na początku semestru E. Słomińska, do której niemalże natychmiast dołączył R.P. Kostecki. W tym dwuosobowym zespole przepisywaliśmy kolejne wykłady na zmianę z robieniem korekty. Było to przedsięwzięcie – choć społecznie bardzo użyteczne – dość ryzykowne. Przepisywanie nie zawsze w pełni zrozumianego materiału, a tym bardziej robienie korekty merytorycznej, musiało nieco ucierpieć na tym, że osoby tworzące te notatki z notowanymi pojęciami i materiałem stykały się po raz pierwszy! Niepomijalna jest też kwestia obciążenia czasowego równoległymi kolokwiami, opisami z pracowni, etc. W sumie sprowadzało się to do niemalże notorycznego \TeX -owania tych notatek do drugiej czy trzeciej godziny w nocy, połączone z równoczesnym sprawdzaniem właściwych wzorów w Schiffie¹ i w Feynmanie²... Dlatego też niniejsze wyjaśnienia, zupełnie zbędne w każdym porządnym skrypcie, są w tym miejscu zupełnie konieczne dla usprawiedliwienia (zapewne?) wielu (?) niedociągnięć i niedoskonałości na następnych stronach tych wspaniałych skądinąd notatek! Po prostu nie starczyło nam sił i czasu by usiąść nad tym wielkim materiałem i go porządnie poprawić, również pod względem takich “drobiazgów” jak jakość rysunków, ciągłość narracji, sensowność wynikania z siebie kolejnych wzorów, czy też proporcji pomiędzy matematyką a słownymi objaśnieniami.³ Wraz z E.A. Bartnikiem planowaliśmy prace nad przekształceniem tych notatek w projekt książki, lecz owe prace już dawno temu zawisły gdzieś w niebycie, zaś krytyczne przyjrzenie się strukturze zamieszczonego materiału prowadzi do wniosku, iż nawet otrzymanie z tych notatek skryptu wymagałoby dość dużego wkładu pracy. Dlatego też notatki te – w dziewięćdziesięciukilku procentach odpowiadające dokładnej zawartości kolejnych zapisanych w trakcie półrocznego wykładu tablic – należy traktować jako ekwiwalent projekcji “live” wykładu, ewentualnie jako “skrypt na własną odpowiedzialność”, lub też “samouczek dla hobbystów”. Niechaj jednak nie przerażają Ciebie, o Drogi Czytelniku, te słowa wyjaśnienia! Jest to mimo wszystko solidna porcja materiału z mechaniki kwantowej, a błędzić... cóż... jest rzeczą ludzką!⁴

R.P. Kostecki,
5 września 2004 AD

¹Najbardziej kanoniczny podręcznik do mechaniki kwantowej

²Najbardziej “fizyczny” podręcznik do mechaniki kwantowej

³Pomijam kwestię wątpliwej jakości i wątpliwego dowcipu przypisów :-)

⁴“Dopóki błądzi, dąży człowiek” (Wolfgang Goethe, *Faust*)

Spis treści

1	Wstęp	8
1.1	Równania mechaniki klasycznej	8
1.1.1	Możliwość numerycznej analizy problemów mechanicznych	8
1.2	Procedura kwantowania układu	9
1.2.1	Wstęp filozoficzny	9
1.2.2	Praktyczne kwantowanie	9
1.3	Interpretacja	9
1.4	Ruch cząstki swobodnej	10
1.5	Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej	10
2	Równanie Schrödingera	11
2.1	Unormowanie funkcji falowej	11
2.2	Wartości średnie	12
2.3	Techniki rozwiązywania zagadnień w mechanice kwantowej	13
3	Mechanika kwantowa vs. mechanika klasyczna	14
3.1	Wstęp (przepięknej urody)	14
3.2	Dygresja	15
3.3	Równania Ehrenfesta	15
3.4	Studnia potencjału	16
4	Kwantowy oscylator harmoniczny. Przestrzeń Hilberta.	18
4.1	Krótkie powtórzenie wiedzy dotychczas nabytej	18
4.2	Kwantowe rozwiązania problemów klasycznych	19
4.2.1	Oscylator harmoniczny	19
4.2.2	Kwantowomechaniczny jednowymiarowy oscylator harmoniczny	19
4.2.3	Układ dwóch cząstek	21
4.2.4	Kwantowomechaniczny trójwymiarowy oscylator harmoniczny	22
4.3	Przestrzeń Hilberta	22

4.3.1	Dwuwymiarowa przestrzeń Hilberta	22
4.3.2	Baza w przestrzeni Hilberta	24
5	Twierdzenie spektralne	24
5.0.3	Operator pędu	25
5.0.4	Operator położenia	25
5.1	Równoczesność pomiaru	25
5.2	Uogólniona zasada Heisenberga	26
6	Oscylator harmoniczny	27
6.1	Jak wytwarzać funkcje falowe?	27
6.2	Problem oscylatora harmonicznego - jawne rozwiązanie zagadnienia	27
6.3	Rozwiązanie równania własnego z wykorzystaniem operatorów (bez konieczności całkowania)	29
6.4	Tworzenie funkcji falowej	30
6.5	Notacja “bra” i “ket”	30
6.6	Funkcja falowa w przestrzeni trójwymiarowej	31
6.6.1	Degeneracja stanów	31
7	Atom wodoru	32
7.1	Zapis w układzie sferycznym	33
8	Wielomiany Legendre’a, harmoniki sferyczne i moment pędu	34
8.1	Krótkie powtórzenie, tytułem wstępu	34
8.2	Wielomiany Legendre’a	35
8.3	Harmoniki sferyczne i ich własności	35
8.4	Operator momentu pędu	36
8.4.1	Wektor momentu pędu we współrzędnych sferycznych	37
9	Atom wodoru - ciąg dalszy	38
9.1	Radialne równanie Schrödingera	38
9.2	Poziome energetyczne	39

9.3	Atom wodoru: funkcja falowa i poziomy energetyczne	40
10	Macierzowe sformułowanie mechaniki kwantowej	40
10.1	Macierze	40
10.1.1	Przypomnienie	40
10.1.2	Macierze hermitowskie	41
10.1.3	Funkcja od macierzy	41
10.2	Macierze i bra-kety	42
10.3	Mechanika kwantowa w sformułowaniu Heisenberga	42
10.4	Uwagi rozmaite w obrazie Heisenberga	43
10.4.1	Wypisy z Schiffa	44
10.5	Operatorowe rozwiązanie równania Schrödingera	45
11	Symetrie	45
11.1	Tradycyjne jak gdyby przypomnienie	45
11.2	Najgłębsze twierdzenie fizyki: Twierdzenie Noether	46
11.3	Grupa obrotów	46
11.4	Spin	48
12	Rachunek zaburzeń	49
12.1	Trochę z tego, co już było	49
12.2	Metody rachunków przybliżonych	50
12.2.1	Metoda wariacyjna Ritza	50
12.2.2	Problem atomu helu - szukanie stanu podstawowego	50
12.3	Rachunek zaburzeń niezależny od czasu	51
13	Rachunek zaburzeń – ciąg dalszy	52
13.1	Ciąg dalszy z poprzedniego wykładu	52
13.2	Znoszenie degeneracji przez zaburzenie	53
13.2.1	Przykład	54
14	Przybliżenie półklasyczne	54

14.1	Przybliżenie WKB	54
14.2	Warunek na kwantyzację półklasyczną	55
14.3	Interpretacja graficzna przybliżenia WKB dla cząstki w potencjale	56
14.4	Rozpad promieniotwórczy	56
14.5	Rachunek zaburzeń zależny od czasu	57
15	Rachunek zaburzeń	57
15.1	Przypomnienie wraz z kontynuacją materiału z wykładu poprzedniego	57
15.2	Zaburzenie harmoniczne	58
15.3	Przybliżenie adiabaticzne	58
16	Przybliżenie nagłej zmiany, fermiony i bozony	60
16.1	Rachunek zaburzeń - dalszy ciąg	60
16.1.1	Przybliżenie adiabaticzne i oscylator harmoniczny	60
16.1.2	Nieciągła zmiana wartości H	60
16.1.3	Przybliżenie nagłej zmiany	61
16.2	Problem dwóch ciał	61
17	Bozony i fermiony	62
17.1	Symetryczność i antysymetryczność	62
17.2	Izospin	64
18	Bozony, fermiony i układ okresowy	64
18.1	Przypomnienie postulatów mechaniki kwantowej	64
18.2	Problem cząstek symetrycznych jeszcze raz	65
18.2.1	Jak antysymetryzować funkcje?	65
18.2.2	Hamiltonian dla układu n elektronów	65
18.3	Układ okresowy pierwiastków	66
18.3.1	Z czego wynika okresowość pierwiastków?	67
18.4	Model atomu Thomasa-Fermiego	68
19	Metoda Hartreego-Focka	68

20	Obraz Heisenberga, Diraca i Schrödingera	71
20.1	Przypomnienie	71
20.2	Obrazy	71
20.2.1	Przykład pierwszy: cząstka swobodna	72
20.2.2	Przykład drugi: oscylator jednowymiarowy	72
20.2.3	Przykład trzeci: oscylator jednowymiarowy z siłą wymuszającą	73
21	Jeszcze raz problem oscylatora	73
22	Stany mieszane	75
23	Rozpraszanie	76
23.1	Wstęp	76
23.2	Rozpraszanie: ściślejsze rozważania	76
23.3	Funkcje Greena	77
24	Rozpraszania ciąg dalszy	78
24.1	Postulaty, na dobry początek	78
24.2	Rozpraszanie	79
24.3	Rozpraszanie na sferycznym potencjale	80
24.4	Całkowity przekrój czynny	81
25	Kwantyzacja układu złożonego z \mathcal{N} oscylatorów	82
25.1	Wstęp	82
25.2	Skończona transformata Fouriera	82
26	Podsumowanie wykładu “Mechanika kwantowa”	83
26.1	Jako rzecz Feynman	84
26.2	Od kronikarzy	84
26.3	Appendix	85

1 Wstęp

Mechanika kwantowa⁵ – przynajmniej na dzień dzisiejszy – jest fundamentalną teorią zjawisk zachodzących w skali atomowej. Jest ona częstokroć nieintuicyjna, niezgodna z tak zwanym “zdrowym rozsądkiem”, czasem wręcz “absurdalna”, jednakże jedynym kryterium poprawności teorii jest jej zgodność z doświadczeniem, a mechanika kwantowa jest jedną z dwóch najlepiej zgodnych z doświadczeniem teorii fizycznych (drugą jest ogólna teoria względności). Natomiast jeśli chodzi o “zdraworozsądkowość”, to trzeba pamiętać, że rozsądek nasz (oraz intuicje) ukształtowany jest w doświadczeniach i obserwacjach zjawisk skali mezoskopowej, nie zaś skali mikro, ani makro.⁶

1.1 Równania mechaniki klasycznej

Mechanikę klasyczną można ująć w języku opisu lagranżowskiego (w którym centralną rolę pełni funkcja zwana lagranżjanem⁷), bądź też w języku opisu hamiltonowskiego (w którym centralną rolę pełni hamiltonian). Podanie lagranżjanu lub hamiltonianu (oraz ewentualnie określenie więzów nałożonych na dany układ) w pełni i jednoznacznie określa dynamikę układu. Lagranżjan jest to funkcjonał $L(x, \dot{x}, t)$, natomiast hamiltonian jest funkcjonałem innych zmiennych: $H(x, p, t)$, gdzie oczywiście \dot{x} oznacza pochodną położenia po czasie. Są atoli zjawiska dla których zapisanie lagranżjanu jest niemożliwe, bądź trudne (np. gdy występuje tarcie). Jeżeli jednak dla układu klasycznego da się zapisać lagranżjan (a zatem i hamiltonian), to dane zagadnienie daje się skwantować, czyli przetłumaczyć na język mechaniki kwantowej.

Pęd kanoniczny to (z definicji) lagranżjan zróżniczkowany po prędkości (uogólnionej): $p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$. Odpowiednikiem newtonowskiej zasady dynamiki ($\frac{d}{dt}p = F$) w języku lagranżjanu jest równanie Eulera-Lagrange’a:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}. \quad (1)$$

Energia układu można wyrazić za pomocą pędów i położeń - otrzymuje się hamiltonian:

$$H = \sum_i (p_i \dot{q}_i) - L. \quad (2)$$

Dla każdego hamiltonianu spełnione są równania Hamiltona:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (3)$$

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (4)$$

1.1.1 Możliwość numerycznej analizy problemów mechanicznych

Dla jednego wymiaru równania te mają postać:

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{\partial H(p,x,t)}{\partial p} \\ \dot{p} = - \frac{\partial H(p,x,t)}{\partial x} \end{cases}$$

⁵Właściwszą nazwą dla tej mechaniki byłoby określenie jej jako *mechaniki operatorowej* := mechaniki falowej + mechaniki kwantowej, bowiem – jak się okaże – podstawowym pojęciem mechaniki kwantowej nie jest ani kwant, ani funkcja falowa, lecz operator.

⁶Choć oczywiście można z przekąsem stwierdzić, że istnienie innych skal niż nasza ludzka skala mezo jest tylko naukową *koncepcją* - zatem nie stanowi, przynajmniej filozoficznie, ważkiego uzasadnienia. – *przyp. RPK*

⁷W środowisku fizyków polskich – jak mi się zdaje – istnieją silne kontrowersje wobec pisania ‘lagranżjan’ zamiast lagrangian. Przeciwno takiemu spolszczaniu nie przemawia jednak żadna norma językowa. – *przyp. RPK*

Wykorzystując definicję różniczkowania: $\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{x(t+\Delta t)-x(t)}{\Delta t}$ oraz wzory (3) i (4), otrzymuje się następujące wzory:

$$\begin{cases} x(t+\Delta t) = x(t) + \Delta t \frac{\partial H(x,p,t)}{\partial p} \\ p(t+\Delta t) = p(t) + \Delta t \frac{\partial H(x,p,t)}{\partial x}, \end{cases}$$

co umożliwia numeryczne wyznaczanie ewolucji układu dla dowolnych czasów.

1.2 Procedura kwantowania układu

1.2.1 Wstęp filozoficzny

Przejście od mechaniki klasycznej do mechaniki kwantowej można realizować na kilka różnych (równoważnych sobie) sposobów. Niezależnie od tego, który sposób uzna się za stosowny, ważne jest podkreślenie podstawowej idei, która za takim przejściem się kryje. Otóż w mechanice klasycznej ciche założenie brzmiało: używane w formalizmie matematycznym obiekty reprezentują stan rzeczywistości jedno-jednoznacznie. Czyli wszędzie w równaniach gdzie występowały zmienne $(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ znaczyło to “w określonej chwili czasu t , układ ma dokładnie określony pęd \mathbf{p} i położenie \mathbf{r} ”. Idea możliwości dowolnie dokładnego określenia parametrów układu leżała u podstaw newtonowskiej mechaniki. Tymczasem mechanika kwantowa opiera się na idei niemożliwości dokładnego określenia wszystkich parametrów układu. Ta idea znajduje swoje odzwierciedlenie w aparacie matematycznym teorii.⁸

1.2.2 Praktyczne kwantowanie

1. Hamiltonian we współrzędnych kartezjańskich przekształca się w operator kwantowy:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \longrightarrow \hat{H}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t). \quad (5)$$

Poszukajmy jednostek stałej \hbar ⁹, tak, by we wzorze (5) zgadzały się jednostki (czyli: dokonajmy analizy wymiarowej): $[p] = \frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}} = \frac{\text{J}\cdot\text{s}}{\text{m}} = \frac{[\hbar]}{\text{m}}$, $[p] = \frac{\text{J}\cdot\text{s}}{\text{m}}$, $[\frac{\partial}{\partial x}] = \frac{1}{\text{m}}$. Zatem: $[\hbar] = \frac{[m][x]^2}{[t]} = [p][x] = [E][t]$. Analiza wymiarowa nie jest w stanie podać nam wartości zmiennej, którą to wartość trzeba wyznaczyć eksperymentalnie. Dziś wiemy, iż $\hbar = 1.054573 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \simeq 6.58 \cdot 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s}$.

2. Energii i składowym pędu przypisane są następujące operatory, działające na funkcję falową $\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (6)$$

$$p_x \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (7)$$

$$p_y \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad (8)$$

$$p_z \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (9)$$

1.3 Interpretacja

Funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}, t)$ określa w mechanice kwantowej stan fizyczny układu. Podanie tej funkcji dla pewnej chwili czasu opisuje wszystkie własności układu, nie tylko w danym momencie, ale również w przyszłości, oraz w przeszłości. Funkcja falowa ψ koduje całą informację o układzie. Nie czyni tego jednak w postaci dyskretnej

⁸Ten paragraf pozwoliłem sobie dopisać ku lepszemu wyjaśnieniu tematyki. – *przyp. RPK*

⁹ \hbar to taki kwantometr

zbioru sześciu liczb (x, y, z, p_x, p_y, p_z) , tak jak to było w mechanice klasycznej, lecz w bardziej wyrafinowanej postaci funkcyjnej. Mechanika kwantowa *jest teorią deterministyczną i probabilistyczną*.

Działanie hamiltonianu \hat{H} na funkcję falową: przesuwa on naszą wiedzę o układzie w czasie:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (10)$$

Interpretacja funkcji falowej ψ : iloczyn funkcji falowej ψ i funkcji do niej sprzężonej ψ^* jest gęstością prawdopodobieństwa położenia:

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (11)$$

Oznacza to, że $\varrho(\mathbf{r}, t)dxdydz$ jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w elemencie objętości $dxdydz$ wokół punktu \mathbf{r} w chwili t . Funkcja ψ musi być unormowana zgodnie z warunkiem normalizacji:

$$1 = \int d^3r\varrho(\mathbf{r}, t) = \int d^3r|\psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (12)$$

1.4 Ruch cząstki swobodnej

klasycznie:

- energia kinetyczna: $L = \frac{m\dot{x}^2}{2}$,
- pęd: $p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$,
- hamiltonian $H = p\dot{x} - \frac{m\dot{x}^2}{2} = \frac{p^2}{m} - \frac{m}{2}\frac{p^2}{m^2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$.

kwantowo:

- $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla)^2$.

1.5 Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right). \quad (13)$$

Postulując rozwiązania w postaci fali płaskiej:

$$\psi(x, y, z, t) = \exp(-i\omega t + ik_1x + ik_2y + ik_3z),$$

otrzymuje się:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = (-k_1^2)\psi \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = (-k_2^2)\psi \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = (-k_3^2)\psi \\ \frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\omega \exp(-i\omega t) = (-i\omega)\psi. \end{cases}$$

Po wstawieniu do równania (13) mamy:

$$(i\hbar)(-i\omega)\psi = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k})^2\psi \rightarrow \hbar\omega\psi = \frac{\hbar^2(\mathbf{k})^2}{2m}\psi.$$

Z powyższych równań wynika zależność na częstość rozchodzenia się paczki falowej (związek dyspersyjny):

$$\omega = \frac{\hbar(\mathbf{k})^2}{2m}. \quad (14)$$

2 Równanie Schrödingera

2.1 Unormowanie funkcji falowej

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (15)$$

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}, t)$, która dostarcza pełnego opisu zachowania cząstki. Ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek wynosi 1, to mamy warunek normalizacji:

$$\int d^3r \psi^* \psi = 1. \quad (16)$$

Współczynnik przy funkcji ψ - norma - jest niezależny od czasu. Potwierdzają to obliczenia:

$$P(t) = \int d^3r \psi^* \psi = 1.$$

$$\frac{dP}{dt} = \int d^3r \frac{d}{dt} (\psi^* \psi) = \int d^3r (\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}).$$

Wstawiamy $\dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi)$ oraz $\dot{\psi}^* = -\frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\psi)^*$:

$$\frac{dP}{dt} = \int d^3r \frac{1}{i\hbar} \left(-\psi(\hat{H}\psi)^* + \psi^*(\hat{H}\psi) \right).$$

Przyjmując, że $H = H_0 + V(r)$, natomiast $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla)^2 + V(r)$:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \int d^3r \left[-\psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r)\psi \right)^* + \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r)\psi \right) \right].$$

Ostatecznie mamy:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{\hbar}{2mi} \int d^3r [-(\nabla^2 \psi^*)\psi + \psi^* \nabla^2 \psi]. \quad (17)$$

Problem można rozwiązać dwoma sposobami:

1. Skorzystać z definicji laplasjanu ($\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$) i przekształcić równanie (17) do postaci:

$$-\frac{\hbar}{2mi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[-\psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right]}_{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[-\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] = 0} = 0. \quad (18)$$

Z tego równania wynika $\frac{dP}{dt} = 0$.

2. Zmiana w czasie prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w pewnym obszarze (nie w całej objętości):

$$\frac{d}{dt}P(t) = \int_{\Omega} d^3r \frac{d}{dt}(\psi^* \psi) = -\frac{\hbar}{2mi} \int_{\Omega} d^3r [-(\nabla^2 \psi^*)\psi + \psi^*(\nabla^2 \psi)].$$

Na mocy twierdzenia Gaussa-Ostrogradskiego całka powierzchniowa zamienia się w całkę po konturze obszaru:

$$\frac{d}{dt}P(t) = -\frac{\hbar}{2mi} \int_{d\Omega} d^2\sigma [-\psi(\nabla\psi^*) + \psi^*(\nabla\psi)].$$

Na podstawie otrzymanego wyniku można zdefiniować prąd prawdopodobieństwa (gęstość prądu prawdopodobieństwa) \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} := \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\nabla\psi) - (\nabla\psi^*)\psi]. \quad (19)$$

Obowiązuje wówczas równanie ciągłości:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \mathbf{S} = 0. \quad (20)$$

Strumień prawdopodobieństwa wypływa, gdy funkcje falowe są zespolone:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = N \exp(-i\omega(\mathbf{p})t + \frac{i\mathbf{r}\mathbf{p}}{\hbar}),$$

$$\omega(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m\hbar}. \quad (21)$$

2.2 Wartości średnie

Ogólny wzór na wartość średnią funkcji $f(x)$:

$$\langle f(x) \rangle = \int dx \varrho(x) f(x), \quad (22)$$

gdzie $\varrho(x)$ jest gęstością prawdopodobieństwa. Dla cząstek danych pewnym rozkładem prawdopodobieństwa istotne są dwie wartości: σ -odchylenie standardowe, μ -średnia rozkładu. Znając gęstość prawdopodobieństwa ϱ można obliczyć średnie położenie cząstki $\langle x \rangle$:

$$\mu = \int dx \varrho(x) x = \langle x \rangle \text{ dla } \varrho(x) \geq 0 \text{ i } \int dx \varrho(x) = 1,$$

$$\sigma^2 = \int dx \varrho(x) [x - \mu]^2 = \langle (x - \mu)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Każdej wielkości fizycznej można przypisać operator:

np. kwantowy operator momentu pędu: $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$.

Wzór na średnią wartość dowolnego operatora:

$$\langle \hat{\Theta} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi. \quad (23)$$

Operatory mechaniki kwantowej - operatory *hermitowskie* - w działaniu na dowolną funkcję falową dają wynik rzeczywisty.

Przykładowe obliczenia:

- Średnie położenie cząstki $\langle x \rangle$:
 $\langle x \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) x \psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}, t) x$,
 $\hat{x} : \psi(x, t) \longrightarrow x \psi(x, t)$.
- Średnia x-owej składowej pędu $\langle p_x \rangle$:
 $\langle p_x \rangle = \int d^3r \psi^* (-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}) = -i\hbar \int dz \int dy \int dx \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = -i\hbar \int dy dz \int dx \frac{\partial \psi}{\partial x} \psi^*$,
 sprzężenie średniej wartości x-owej składowej pędu $\langle p_x \rangle^*$:
 $\langle p_x \rangle^* = \int d^3r \psi (-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial x}) = i\hbar \int dz \int dy \int dx \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} = \langle p_x \rangle$,
 zatem, gdy funkcja falowa jest rzeczywista ($\psi^* = \psi$), wtedy $\langle p_x \rangle = 0$.

2.3 Techniki rozwiązywania zagadnień w mechanice kwantowej

Istnieje tylko jedna analityczna metoda rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych: przez separację zmiennych. Potrafimy rozwiązywać w ten sposób tylko zagadnienia o dużej symetrii.

Dany jest hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r), \quad (24)$$

gdzie $V(r)$ nie zależy od czasu. Rozwiązując równanie Schrödingera można je rozseparować na część zależną i niezależną od czasu, a funkcję falową zapisać następująco: $\psi(\mathbf{r}, t) = \alpha(t) \psi_E(\mathbf{r})$.

Rachunki:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \hat{H} \psi \\ i\hbar \frac{d\alpha}{dt} \psi_E(\mathbf{r}) &= \alpha(t) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) \quad || : \alpha(t) \psi_E(\mathbf{r}) \\ i\hbar \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{\alpha(t)} &= \frac{\hat{H} \psi(\mathbf{r})}{\psi_E(\mathbf{r})} = E. \end{aligned}$$

E jest stałą separacji oraz, jak się później okaże, energią. Separacja równania udaje się tylko dla potencjałów niezależnych od czasu. Końcowym efektem separacji są dwa równania:

- Proste równanie różniczkowe zależne od czasu:

$$\frac{i\hbar \frac{d\alpha}{dt}}{\alpha(t)} = E. \quad (25)$$

- Równanie Schrödingera niezależne od czasu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_E + V(r) \psi_E = E \psi_E. \quad (26)$$

Szukana postać rozwiązania równania (25): $e^{\gamma t} = \alpha(t)$.

$$i\hbar \frac{d\alpha}{dt} = E\alpha(t) \rightarrow i\hbar \gamma \alpha(t) = E\alpha(t) \Rightarrow \alpha(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}.$$

Zatem: $\psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-\frac{iEt}{\hbar})\psi_E(\mathbf{r})$; $\psi^*(\mathbf{r}, t) = \exp(+\frac{iEt}{\hbar})\psi_E^*(\mathbf{r})$.

Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki nie zależy od czasu:¹⁰

$$\varrho = \psi^* \psi = |\psi_E(\mathbf{r})|^2.$$

3 Mechanika kwantowa vs. mechanika klasyczna

3.1 Wstęp (przebieg urody)

Każdej wielkości fizycznej przypisujemy operator kwantowy:

$$\Theta(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \longrightarrow \hat{\Theta}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla).$$

Przepis ten czasami nie sprawdza się. Dla przykładu zbadajmy kwantowy odpowiednik klasycznej równości $xp_x = p_x x$:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x\left(\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad (27)$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \left(\frac{\hbar}{i}\right)\left[\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right]. \quad (28)$$

Oczywiście (27) \neq (28). Okazuje się, że w mechanice kwantowej dopuszczone są jedynie takie operatory, które są hermitowskie. Ani (27) ani (28) hermitowskie nie są. Natomiast $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})$ w pełni poprawnym hermitowskim operatorem już jest.

Mechanika kwantowa jest statystyczna. W jej warstwie interpretacyjnej myślimy w terminach funkcji falowej, wartości oczekiwanych, prawdopodobieństwa. Jest ona deterministyczna, bo potrafi przesuwać naszą wiedzę w czasie: $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ to nic innego, jak równanie liniowe ewolucji. Była ona sprawdzana w warunkach ekstremalnych i nigdy nie zostało zaobserwowane żadne odstępstwo od liniowości.

Funkcję falową często separujemy na część zależną tylko od czasu oraz część zależną tylko od położenia:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A(t)\varphi_E(\mathbf{r}) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi_E(\mathbf{r}), \quad (29)$$

gdzie $\varphi_E(\mathbf{r})$ spełnia równanie Schrödingera niezależne od czasu:

$$\hat{H}\varphi_E = E\varphi_E. \quad (30)$$

¹⁰Z dokładnością do fazy funkcji falowej, która to zmienia się w czasie, jednak gęstość prawdopodobieństwa - $|\psi|^2$ - skutecznie wpływu ewolucji nie zauważa.

Udowodnimy teraz, że stała separacji E rzeczywiście jest energią:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3r \psi^* \hat{H} \psi = \int d^3r e^{\frac{iEt}{\hbar}} \varphi_E^*(\mathbf{r}) \hat{H} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi_E(\mathbf{r}) = \\ &= \int d^3r \varphi_E^* \hat{H} \varphi_E = \int d^3r \varphi_E^* E \varphi_E = E \int d^3r \varphi_E^* \varphi_E = E. \end{aligned} \quad (31)$$

Zatem φ_E to funkcje własne, zaś E to wartości własne operatora \hat{H} .

3.2 Dygresja

Miarą rozrzutu rozkładu prawdopodobieństwa jest wariancja:

$$\sigma_{\vartheta}^2 = \langle (\vartheta - \langle \vartheta \rangle)^2 \rangle. \quad (32)$$

Zatem:

$$\sigma_E^2 = \langle (\hat{H} - E)^2 \rangle = \int d^3r \varphi_E^*(\mathbf{r}) \underbrace{(\hat{H} - E)^2 \varphi_E(\mathbf{r})}_{\substack{(\hat{H}-E) \cdot (\hat{H}-E) \varphi_E \\ =0}} = 0. \quad (33)$$

Okazuje się, że w specyficznych sytuacjach specyficzne wielkości mają w mechanice kwantowej *dokładnie* określone wartości.¹¹

3.3 Równania Ehrenfesta

W jakim znaczeniu mechanika kwantowa odtwarza mechanikę klasyczną?

$$\dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi) = \frac{1}{i\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 \psi) + V\psi \right],$$

$$\dot{\psi} = -\frac{\hbar}{2mi} (\nabla^2 \psi) + \frac{1}{i\hbar} V\psi,$$

$$\dot{\psi}^* = \frac{\hbar}{2mi} (\nabla^2 \psi^*) - \frac{1}{i\hbar} V\psi^*.$$

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{d}{dt} \int d^3r \psi^* x \psi = \int d^3r x [\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}] =$$

¹¹Znikanie wariancji energii jest faktem oczywistym, gdy zauważy się, że stosując równanie Schrödingera *zakładamy*, że mamy do czynienia z dokładnymi pomiarami energii (por. Haken). Dokładnymi, czyli o wariancji równej zero. (przyp. R.K.)

$$= \int d^3r x [\psi^* (-\frac{\hbar}{2mi})(\nabla^2 \psi) + \psi^* \frac{V}{i\hbar} \psi + \frac{\hbar}{2mi}(\nabla^2 \psi^*) - \psi \frac{V}{i\hbar} \psi^*] =$$

Człony zależne od potencjału skróciły się!

$$= \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r x [\psi(\nabla^2 \psi^*) - \psi^*(\nabla^2 \psi)] = \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r [\psi^* (2\frac{\partial \psi}{\partial x} + x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}) - \psi^* x \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}].$$

Rachunek pomocniczy: $\int dx (x\psi) \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} = - \int dx \frac{d}{dx} (x\psi) \frac{\partial \psi^*}{\partial x} = \int dx [\frac{d^2}{dx^2} (x\psi)] \psi^*$.

Zatem:

$$\int d^3r \frac{\hbar}{mi} \frac{\partial}{\partial x} \psi = \int d^3r \psi^* \frac{\hat{p}_x}{m} \psi = \langle \frac{p_x}{m} \rangle.$$

Uzyskaliśmy równanie:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle \frac{p_x}{m} \rangle. \quad (34)$$

Analogicznie liczy się:

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle. \quad (35)$$

Zestaw równań (34) i (35) nazywa się *równaniami Ehrenfesta*.

Niech $\langle x \rangle = x_0$. W przypadku, gdy paczka falowa jest bardzo wąska w porównaniu z potencjałem, mamy:

$$\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \int d^3r \psi^* \psi (-\frac{\partial V}{\partial x}) \approx (-\frac{\partial V}{\partial x_0}) \int d^3r \psi^* \psi = -\frac{\partial V}{\partial x_0}.$$

Nie jest tak jednak wówczas, gdy paczka falowa jest rozmyta.

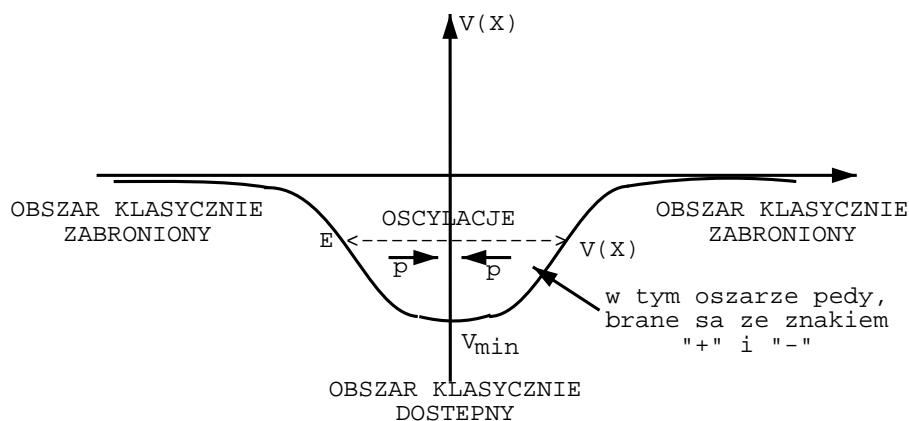
3.4 Studnia potencjału

Rozważmy hamiltonian $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, oraz weźmy cząstkę związaną w studni potencjału o pewnej energii E . Klasycznie mamy:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (36)$$

czyli:

$$p(x) = \pm \sqrt{(E - V(x))2m}. \quad (37)$$



Natomiast kwantowo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_E}{dx^2} + V(x) \varphi_E(x) = E \varphi_E(x). \quad (38)$$

Spróbujmy rozwiązać uproszczone równanie ($V = const$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_E}{dx^2} + V \varphi_E(x) = E \varphi_E(x). \quad (39)$$

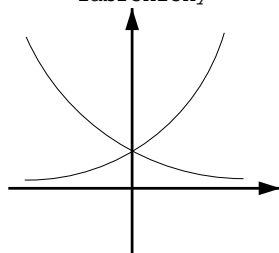
Podstawiając $\varphi_E = e^{\lambda x}$ mamy:

$$\lambda^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E). \quad (40)$$

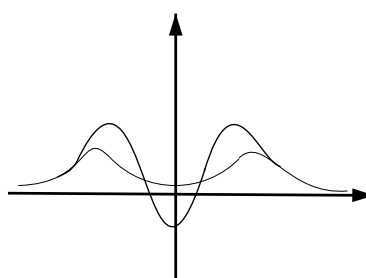
Przypadki:

- $V > E \Rightarrow \lambda = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V - E)}$
jest to rozwiązanie klasycznie zabronione!
- $V < E \Rightarrow \lambda = \pm \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m(E - V)} = \pm \frac{i}{\hbar} p$
jest to rozwiązanie oscylacyjne.

$V > E$ - obszar klasycznie zabroniony



$V < E$ - obszar oscylacji



Okazuje się, że ψ (dla różnych energii E) ucieka do $+\infty$ lub do $-\infty$. Rozwiązania fizyczne istnieją tylko dla wybranych energii. Zatem *energia jest skwantowana*.

Trzy główne fakty różniące mechanikę kwantową od klasycznej:

- to funkcja falowa, a nie cząstka, ma własności falowe,
- energia może przyjmować jedynie skwantowane wartości,
- cząstkę kwantową można znaleźć w obszarze klasycznie niedostępnym.

4 Kwantowy oscylator harmoniczny. Przestrzeń Hilberta.

4.1 Krótkie powtórzenie wiedzy dotychczas nabytej

1. Mechanika kwantowa jest mechaniką operatorów:

$$\Theta(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rightarrow \hat{\Theta}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla). \quad (41)$$

2. Operatory działają na zespoloną funkcję falową:

$$\psi(\mathbf{r}, t). \quad (42)$$

3. Gęstość prawdopodobieństwa wyraża się następująco:

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = |\psi|^2 = \psi^*\psi. \quad (43)$$

4. Wartość średnią wielkości fizycznej liczy się ze wzoru:

$$\langle \hat{\Theta} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi. \quad (44)$$

5. Hamiltonian dla pojedynczej cząstki w potencjale niezależnym od czasu:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (45)$$

6. Równaniem opisującym ewolucję czasowo-przestrzenną funkcji falowej w przypadku nierelatywistycznym jest równanie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi. \quad (46)$$

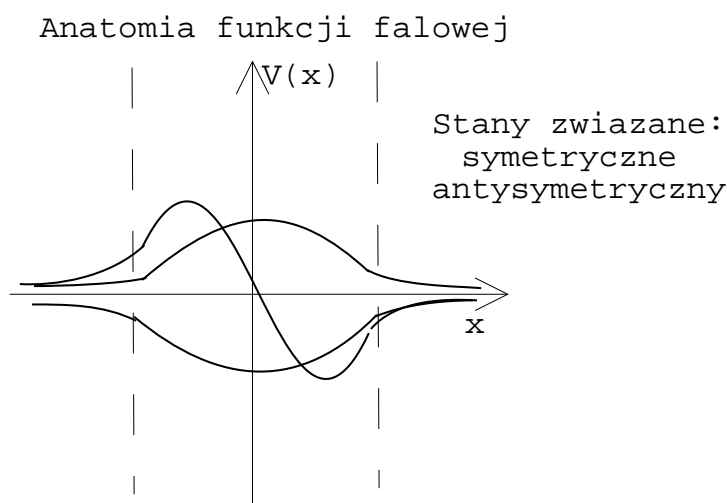
7. Dla potencjału niezależnego od czasu wiele problemów ulega uproszczeniu. Wówczas możliwy jest zapis funkcji falowej w postaci:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi_E(\mathbf{r}). \quad (47)$$

8. Otrzymujemy wówczas równanie Schrödingera niezależne od czasu:

$$\hat{H} \psi_E = E \psi_E, \quad (48)$$

gdzie E jest wartością własną operatora energii, czyli hamiltonianu.



4.2 Kwantowe rozwiązania problemów klasycznych

Istnieją tylko dwa klasyczne przykłady, które można skwantować otrzymując pełne rozwiązanie w sposób jawny. Jest to oscylator harmoniczny i potencjał kulombowski (atom wodoru).

4.2.1 Oscylator harmoniczny

Hamiltonian dla oscylatora harmonicznego (jednowymiarowego):

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \quad (49)$$

Szukane rozwiązanie ma postać: $x(t) = e^{i\omega t}$. Zatem: $\dot{x} = i\omega e^{i\omega t}$, $\ddot{x} = -\omega^2 x$. Częstość drgań nie zależy od amplitudy i w klasycznym podejściu wynosi:

$$\omega_{kl} = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (50)$$

4.2.2 Kwantowomechaniczny jednowymiarowy oscylator harmoniczny

Hamiltonian dla oscylatora kwantowego:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2. \quad (51)$$

Z działania hamiltonianu na funkcję ($\hat{H}\psi_E = E_n\psi_E$) otrzymujemy następujące równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + \frac{k}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x). \quad (52)$$

Chcemy znaleźć rozwiązanie wskazujące na stan o najniższej energii. Postulujemy rozwiązanie postaci: $\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$. Stąd: $\psi' = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}(-\alpha x)$, $\psi'' = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}(\alpha^2 x^2 - \alpha)$. Po wstawieniu ψ , ψ' i ψ'' do równania (52) otrzymujemy równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\alpha^2 x^2 - \alpha) + \frac{k}{2}x^2 = E. \quad (53)$$

Z tego równania otrzymujemy wyrażenie na najniższą energię:

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m}, \quad (54)$$

gdzie czynnik α wyraża się następująco:

$$\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{k}{2} \Rightarrow \hbar^2 \alpha^2 = km \Rightarrow \alpha = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}.$$

Szukając związku między oscylatorem kwantowym i klasycznym wykonujemy następujące przekształcenia:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sqrt{km}}{\hbar} = \frac{\hbar \sqrt{km}}{2m} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{km}{m^2}} = \frac{\hbar}{2} \omega_{kl}.$$

Czyli energia oscylatora kwantowego wyrażona za pomocą częstości drgań oscylatora klasycznego wynosi:

$$E = \frac{\hbar}{2} \omega_{kl}. \quad (55)$$

Cała klasa rozwiązań równania (52) wyrażona jest następująco:

$$\psi_n(x) = W_n(x) e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} \quad (56)$$

Wówczas dla:

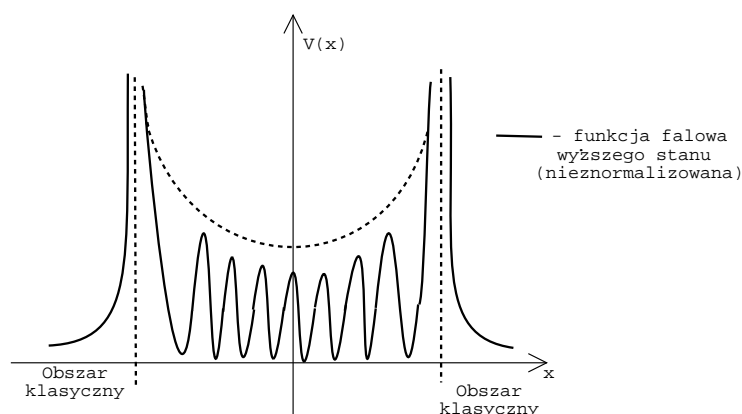
$n=0$: $\psi_0(x) = N_0 e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ - mamy stan podstawowy,

$n=1$: $\psi_1(x) = N_1 x e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ - mamy pierwszy stan wzbudzony.

Klasyczne prawdopodobieństwo $P(x)$ znalezienia cząstki w punkcie x jest proporcjonalne do odwrotności jej prędkości:

$$P(x) \sim \frac{1}{v(x)} = \frac{m}{p(x)} = \frac{m}{\sqrt{2m(E - V(x))}}.$$

Kwantowomechaniczne prawdopodobieństwo, jak widać na poniższym rysunku, uśrednia się do klasycznego rozkładu prawdopodobieństwa.



4.2.3 Układ dwóch cząstek

Dla układu dwóch cząstek dana jest funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$. Zastanawiamy się nad tym, jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia pierwszej cząstki w \mathbf{r}_1 , a drugiej cząstki w \mathbf{r}_2 . Funkcję falową zapisujemy jako iloczyn dwóch funkcji, z których każda związana jest z pojedynczą cząstką:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi_1(\mathbf{r}_1, t)\psi_2(\mathbf{r}_2, t).$$

Odpowiada to separacji gęstości prawdopodobieństwa:

$$\varrho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varrho_1(\mathbf{r}_1)\varrho_2(\mathbf{r}_2).$$

Hamiltonian dla układu dwóch cząstek:

$$\hat{H} = \hat{H}_1(\mathbf{r}_1, -i\hbar\nabla_1) + \hat{H}_2(\mathbf{r}_2, -i\hbar\nabla_2). \quad (57)$$

Można teraz równanie (48) zapisać tak, by było spełnione dla układu dwóch cząstek:

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) = E\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \quad (58)$$

$$(\hat{H}_1\psi_1)\psi_2 + \psi_1(\hat{H}_2\psi_2) = E\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2).$$

$$\frac{(\hat{H}_1\psi_1)}{\psi_1} + \frac{(\hat{H}_2\psi_2)}{\psi_2} = E.$$

Z powyższej równości wynikają zależności na energię każdej z cząstek:

$$E_1 = E - \frac{(\hat{H}_2\psi_2)}{\psi_2}, \quad (59)$$

$$E_2 = E - \frac{(\hat{H}_1 \psi_1)}{\psi_1}. \quad (60)$$

4.2.4 Kwantowomechaniczny trójwymiarowy oscylator harmoniczny

Hamiltonian dla układu trójwymiarowego:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{k\mathbf{r}^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2). \quad (61)$$

Funkcja własna dla układu trójwymiarowego wygląda następująco:

$$\psi_E(x, y, z) = \psi_{E_1}(x) \psi_{E_2}(y) \psi_{E_3}(z). \quad (62)$$

Energia układu wynosi zatem:

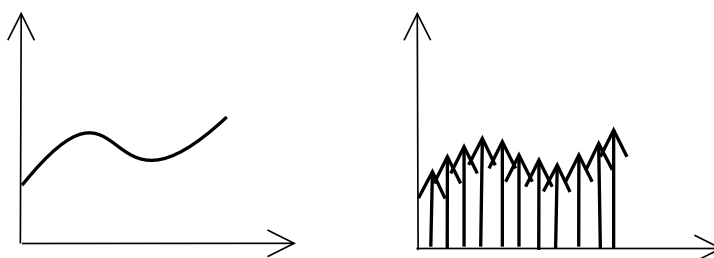
$$E = E_1 + E_2 + E_3, \quad (63)$$

wobec czego drgania w każdym kierunku są od siebie niezależne.

4.3 Przestrzeń Hilberta

Abstrakcyjną geometryczną ilustracją funkcji falowej ψ_α może być wektor stanu w_α w nieskończenie wymiarowej przestrzeni Hilberta. Przestrzeń Hilberta stanowi matematyczną bazę mechaniki kwantowej. Jest ona nieskończoną przestrzenią wektorową, o elementach będących funkcjami. Wielkości fizyczne są reprezentowane jako operatory działające w tej przestrzeni, a stany fizyczne jako wektory (funkcje) stanu.

Dla przykładu weźmy jakąś dowolną funkcję $\psi(x)$. Graficznie można ją przedstawić w następujący sposób:



Widać, że na drugim rysunku funkcja $\psi(x)$ jest kombinacją liniową odpowiednich wektorów własnych, czyli elementów bazy (w tym przypadku: ciągłej bazy położeń) pomnożonych przez odpowiednie współczynniki.

4.3.1 Dwuwymiarowa przestrzeń Hilberta

Weźmy wektor o składowych rzeczywistych \mathbf{u} i wektor transponowany \mathbf{u}^T :

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}^T = (x_1, x_2).$$

Norma wektora wynosi: $\|\mathbf{u}\|^2 = \mathbf{u}^T \mathbf{u} = x_1^2 + x_2^2$. Wykonując to samo dla wektora \mathbf{w} o składowych zespolonych otrzymujemy:

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{w}^T = (z_1, z_2),$$

$$(\mathbf{w}^T)^* \mathbf{w} = (z_1^*, z_2^*) \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} = z_1^* z_1 + z_2^* z_2 = \|z_1\|^2 + \|z_2\|^2.$$

Oznaczenie: $\mathbf{w}^\dagger := (\mathbf{w}^T)^*$ definiuje sprzężenie hermitowskie.

Można dowieść, iż ogólna postać macierzy hermitowskiej M^\dagger jest następująca:

$$M^\dagger = \begin{pmatrix} a & c + id \\ c - id & b \end{pmatrix}. \quad (64)$$

Wynik działania macierzy M na wektor u :

$$Mu = \lambda u. \quad (65)$$

Dane są następujące macierze M i M^\dagger :

$$M = \begin{pmatrix} a + ib & c + id \\ f + ig & r + is \end{pmatrix}, \quad M^\dagger = \begin{pmatrix} a & c + id \\ c - id & b \end{pmatrix}.$$

Szukamy rozwiązania zagadnienia własnego:

$$\begin{pmatrix} a & c + id \\ c - id & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (66)$$

Chcemy, żeby szukane rozwiązania były niezerowe, więc:

$$\det(M - \lambda) = 0 :$$

$$\begin{pmatrix} a - \lambda & c + id \\ c - id & b - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\det(M - \lambda) = 0 \Leftrightarrow (a - \lambda)(b - \lambda) - (c^2 + d^2) = 0 \quad (68)$$

$$\lambda^2 - \lambda(a + b) - c^2 - d^2 = 0.$$

Ponieważ chcemy, by rozwiązania na λ były rzeczywiste, to wyróżnik Δ musi być większy od zera:

$$\Delta = \lambda(a+b)^2 + 4ab + 4c^2 + 4a^2 = (a-b)^2 + 4(c^2 + d^2) \geq 0 \quad (69)$$

4.3.2 Baza w przestrzeni Hilberta

W przestrzeni Hilberta istnieje zbiór funkcji $c_n(x)$ spełniających następującą zależność:

$$\int dx c_n^*(x)c_m(x) = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & n \neq m \end{cases} \quad (70)$$

Funkcje $c_n(x)$ są bazą przestrzeni Hilberta:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} e_n(x)c_n. \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \int dx \psi^*(x)\psi(x) = \int dx \left(\left(\sum_n e_n^*(x)c_n^* \right) \left(\sum_m e_m(x)c_m \right) \right) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_n^* c_m \underbrace{\int dx e_n^*(x)e_m(x)}_{m=n} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^* c_n = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2. \end{aligned}$$

Zatem funkcje $\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} e_n(x)c_n \simeq \sum_{n=0}^N e_n(x)c_n$ stanowią szeregi ortogonalne.

5 Twierdzenie spektralne

Równanie własne pokazuje *jak* funkcja falowa koduje informację:

$$\hat{\Theta}\varphi_\lambda = \lambda\varphi_\lambda. \quad (72)$$

Jedynie możliwe wyniki pomiaru to wartości λ . *Operatory hermitowskie* spełniają (72) tak, że $\lambda \in \mathbb{R}$. *Spektrum* to zbiór wszystkich λ .

Przypadki:

1. Spektrum dyskretne: $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ (np. dla cząstki w studni potencjału). Wówczas φ_λ jest normalizowalna:

$$\int d^3r \varphi_{\lambda_n}^* \varphi_{\lambda_m} = \delta_{nm}.$$

2. Spektrum ciągłe: stanowi ono pewien kłopot. Funkcje własne istnieją, ale nie należą do przestrzeni Hilberta, nie są normalizowalne. Są normowalne dopiero do delty Diraca¹² (będącej nie funkcją, lecz dystrybucją):

¹²Uwaga: Delta Diraca posiada następujące podstawowe własności: $\int dx f(x)\delta(x-x_0) =: f(x_0)$, $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} = 2\pi\delta(k) = \{0 : k \neq 0, \infty : k = 0\}$.

$$\int d^3r \varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

3. Spektrum mieszane - np. dla dodatnich energii w studni potencjału występuje spektrum ciągłe (fale płaskie, zaburzone nieco przez istnienie studni), zaś dla energii ujemnych mamy dyskretną kwantyzację poziomów energetycznych.

5.0.3 Operator pędu

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

$$\hat{p}_x \varphi_\lambda(x) = \lambda \varphi_\lambda(x),$$

Rozwiązanie:

$$\varphi_{p_0} = e^{\frac{ip_0x}{\hbar}}, \quad \lambda = p_0,$$

$$-i\hbar \left(\frac{ip_0}{\hbar}\right) \varphi_{p_0} = \lambda \varphi_{p_0} = p_0 \varphi_{p_0}.$$

Fala płaska jest idealizacją - mówimy o niej jako o dobrej funkcji falowej, mimo że nią nie jest. φ_{p_0} nie jest funkcją z przestrzeni Hilberta, a jednak:

$$\int |\varphi_{p_0}|^2 = 1.$$

5.0.4 Operator położenia

$$\hat{x} := x,$$

$$x \varphi_\lambda(x) = \lambda \varphi_\lambda(x).$$

Rozwiązanie:

$$x \delta(x - x_0) = x_0 \delta(x - x_0),$$

$$\int dx \varphi_{x_0}(x) \varphi_{x_1}(x) = \int dx \delta(x - x_0) \delta(x - x_1) = \delta(x_1 - x_0).$$

Funkcje własne są ortogonalne, tworzą bazę w przestrzeni Hilberta:

$$f(x) = \sum_n c_n \varphi_{\lambda_n}(x).$$

5.1 Równoczesność pomiaru

- Rozważmy operatory $\hat{\Theta}_1, \hat{\Theta}_2$, oraz funkcję charakteryzującą układ: $\varphi_{\lambda_1 \lambda_2}$. Mamy:

$$\begin{cases} \hat{\Theta}_1 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = \lambda_1 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} \\ \hat{\Theta}_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = \lambda_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{\Theta}_1 \hat{\Theta}_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = \hat{\Theta}_1 \lambda_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = \lambda_1 \lambda_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} \\ \hat{\Theta}_2 \hat{\Theta}_1 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = \dots = \lambda_1 \lambda_2 \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} \end{cases}$$

Zatem: $(\hat{\Theta}_1 \hat{\Theta}_2 - \hat{\Theta}_2 \hat{\Theta}_1) \varphi_{\lambda_1 \lambda_2} = 0$.

- Jeśli operatory nie są przemienne, to nie można zbudować funkcji falowej, która koduje dokładną informację o obydwu wartościach wielkości fizycznych, które te operatory reprezentują.

- Operatory są przemienne \equiv komutują:

$$[A, B] = AB - BA$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = ?$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\varphi = x(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\varphi - (-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})(x\varphi) = -i\hbar x\frac{\partial\varphi}{\partial x} + i\hbar(\varphi + x\frac{\partial\varphi}{\partial x}) = i\hbar\varphi$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

- “Cała mechanika kwantowa została stworzona po to, by mieć relację komutacji.”
- Fakt: $[\alpha + \beta A, B] = [\alpha, B] + \beta[A, B] = \beta[A, B]$.
- Fakt: $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$, oraz analogicznie: $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$.
- Przykład: czy da się zmierzyć jednocześnie położenie i energię kinetyczną cząstki?

$$[x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] = \frac{1}{2m}[x, \hat{p}_x\hat{p}_x] = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x[x, \hat{p}_x] + [x, \hat{p}_x]\hat{p}_x) = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x(i\hbar) + (i\hbar)\hat{p}_x),$$

$$[x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x \neq 0,$$

zatem nie da się dokonać jednoczesnego pomiaru tych wielkości.

5.2 Uogólniona zasada Heisenberga

Niech:

$$[A, B] = iC, \quad \tilde{A} := A - \langle A \rangle, \quad \tilde{B} := B - \langle B \rangle.$$

Wówczas:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \langle \tilde{B} \rangle = 0, \quad \sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle \tilde{A}^2 \rangle,$$

analogicznie:

$$\sigma_B^2 = \langle \tilde{B}^2 \rangle.$$

Stąd:

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = iC.$$

Fakt: Dla każdego operatora hermitowskiego zachodzi:

$$\int d^3r \psi^*(\hat{O}\psi) = \int d^3r (\hat{O}\psi^*)\psi. \quad (73)$$

Korzystając z (73) i z powyższych definicji \tilde{A} oraz \tilde{B} , mamy:

$$\int d^3r \psi^*(z\tilde{A} - i\tilde{B})(z\tilde{A} + i\tilde{B})\psi \geq 0$$

(ponieważ: $z^2\tilde{A}^2 + \tilde{B}^2 + z(\tilde{A}\tilde{B} - i\tilde{B}\tilde{A}) = z^2\tilde{A}^2 + iz[\tilde{A}, \tilde{B}] + \tilde{B}^2 = z^2\tilde{A}^2 - zC + \tilde{B}^2$),

$$z^2 \int d^3r \psi^*\tilde{A}^2\psi - z \int d^3r \psi^*C\psi + \int d^3r \psi^*\tilde{B}^2\psi \geq 0.$$

Otrzymujemy równanie kwadratowe i obliczamy jego wyróżnik Δ :

$$z^2 \langle \tilde{A}^2 \rangle - z \langle C \rangle + \langle \tilde{B}^2 \rangle \geq 0,$$

$$\Delta = \langle C \rangle^2 - 4 \langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \leq 0,$$

$$\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \geq \frac{\langle C \rangle^2}{4}. \quad (74)$$

Powyższe równanie jest właśnie **uogólnioną zasadą Heisenberga**.

Przykład: $A = x$, $B = \hat{p}_x$, $C = \hbar \implies \sigma_x^2 \sigma_{p_x}^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$. Dolną granicę tej nierówności daje się osiągnąć dla paczki gaussowskiej.

6 Oscylator harmoniczny

6.1 Jak wytwarzać funkcje falowe?

Założmy, iż dany jest hamiltonian dla którego rozwiązania przyjmują wartości: $E_1, E_2, \dots, E_\infty$ i tworzą spektrum dyskretne. Wtedy wiemy, że dowolną funkcję można zapisać jako: $\Psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_{E_n}(x)$. Wówczas:

$$\text{dla } t = 0: \quad \Psi(x, t = 0) = \Psi_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_{E_n}(x),$$

natomiast ogólna postać funkcji falowej zależnej od czasu wygląda następująco:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) \psi_{E_n}(x). \quad (75)$$

Żeby znaleźć współczynnik a_n należy wykonać następujące całkowanie:

$$\int \psi_{E_m}^* \Psi(x) = \int dx \psi_{E_m}^*(x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_{E_n}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int dx \underbrace{\psi_{E_m}^*(x) \psi_{E_n}(x)}_{=0: n \neq m} = a_m.$$

6.2 Problem oscylatora harmonicznego - jawne rozwiązanie zagadnienia

Większość układów dynamicznych można rozpatrywać jako układy wykonujące małe drgania - oscylatory harmoniczne. Hamiltonian dla klasycznego oscylatora harmonicznego wyraża się wzorem:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2. \quad (76)$$

Pomocne obliczenia:

$$\dot{x} = \frac{p}{m}; \quad \dot{p} = -kx; \quad \ddot{x} = \frac{\dot{p}}{m} = -\frac{k}{m}x; \quad x = e^{i\omega t}; \quad \ddot{x} = -\omega^2 e^{i\omega t}.$$

Częstość drgań układu klasycznego:

$$\omega_{cl} = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (77)$$

Hamiltonian dla kwantowego oscylatora harmonicznego:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2. \quad (78)$$

Rozważamy równanie własne:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_E(x) &= E\psi_E(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \psi_E(x) &= E\psi_E(x). \end{aligned} \quad (79)$$

Żeby uprościć równanie (79) wprowadzamy nowe zmienne:

$$x = a\mathcal{X}.$$

Stąd:

$$\frac{d}{dx} = \frac{1}{a} \frac{d}{d\mathcal{X}},$$

czyli:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2}{d\mathcal{X}^2} + \frac{ka^2}{2} \mathcal{X}^2.$$

Chcemy żeby podkreślone człony były sobie równe:

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{ka^2}{2} \Rightarrow a^4 = \frac{\hbar^2}{km} \Rightarrow a^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{mk}},$$

$$\frac{ka^2}{2} = \frac{k\hbar}{2\sqrt{mk}} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m}} = \frac{\hbar}{2} \omega_{cl}.$$

Zatem, ostatecznie:

$$\hat{H} = \hbar\omega_{cl} \frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\mathcal{X}^2} + \mathcal{X}^2 \right). \quad (80)$$

Żeby rozwiązać równanie (80) trzeba je najpierw uprościć. Najlepiej jest doprowadzić je do postaci iloczynu: $(a^2 + b^2) = (a - ib)(a + ib)$. Pierwszym krokiem będzie zdefiniowanie następujących operatorów:

$P := -i\frac{d}{dx}$ (jest to operator hermitowski),

$A := \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} + iP)$ (zaś operator A nie jest operatorem hermitowskim),

$A^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} - iP)$ (co nie przeszkadza sprząc go hermitowsko).

$$A^\dagger A = \frac{1}{2}(\mathcal{X} - iP)(\mathcal{X} + iP) = \frac{1}{2}(\mathcal{X}^2 + \underbrace{i\mathcal{X}P - iP\mathcal{X}}_{i[\mathcal{X},P]=i(i)=-1} + P^2),$$

$$A^\dagger A = \frac{1}{2}(\mathcal{X}^2 + P^2) - \frac{1}{2}. \quad (81)$$

Po wstawieniu tego zestawu zmiennych do hamiltonianu, jego postać jest następująca:

$$\hat{H} = \hbar\omega_{cl} \left(A^\dagger A + \frac{1}{2} \right). \quad (82)$$

Istotne obliczenia komutatorów:

1.

$$\begin{aligned}
 [A, A^\dagger] &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} + i\mathcal{P}), \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} - i\mathcal{P}) \right] = \frac{1}{2} \left(\underbrace{[\mathcal{X}, \mathcal{X}]}_{=0} + \underbrace{[\mathcal{X}, -i\mathcal{P}]}_{-i[\mathcal{X}, \mathcal{P}]} + \underbrace{[i\mathcal{P}, \mathcal{X}]}_{i[\mathcal{P}, \mathcal{X}]} + \underbrace{[i\mathcal{P}, i\mathcal{P}]}_{=0} \right) = \\
 &= \frac{i}{2} \left(-\underbrace{[\mathcal{X}, \mathcal{P}]}_{=i} + \underbrace{[\mathcal{P}, \mathcal{X}]}_{=-i} \right) = \frac{i}{2} (-i - i) = 1.
 \end{aligned}$$

2.

$$[A, \hat{H}] = \hbar\omega_{cl} \left[\underbrace{A, A^\dagger A}_{A^\dagger[A, A] + [A, A^\dagger]A} + \frac{1}{2} \right] = A\hbar\omega_{cl}.$$

3.

$$[A^\dagger, H] = -\hbar\omega_{cl}A^\dagger.$$

Pomiary w mechanice kwantowej opierają się głównie na wyliczeniach wartości średnich i określeniu odstępstw od tych wartości dla poszczególnych pomiarów. Wartość średnia operatora energii (hamiltonianu) jest zawsze dodatnia, co można sprawdzić na podstawie obliczeń:

$$\begin{aligned}
 \langle E_{pot} \rangle &= \frac{k}{2} \langle x^2 \rangle = \frac{k}{2} \int dx |\Psi(x)|^2 \geq 0. \\
 \langle E_{kin} \rangle &= \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \Psi^*(x) \Psi''(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \int dx (\Psi'(x))^* (\Psi'(x)) = \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int dx |\Psi'|^2 \geq 0. \\
 \langle E_{pot} \rangle + \langle E_{kin} \rangle &= \langle H \rangle \geq 0. \tag{83}
 \end{aligned}$$

6.3 Rozwiązanie równania własnego z wykorzystaniem operatorów (bez konieczności całkowania)

Wybieramy funkcję własną i działamy na nią operatorem: $\psi_1 = A^\dagger\psi$

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$$

$$\hat{H}A^\dagger\psi = EA^\dagger\psi$$

$$A^\dagger H - HA^\dagger = -A^\dagger\hbar\omega_{cl}$$

$$HA^\dagger = A^\dagger H + A^\dagger\hbar\omega_{cl}$$

$$A^\dagger H\psi + \hbar\omega_{cl}A^\dagger\psi = E_1A^\dagger\psi$$

$$(E + \hbar\omega_{cl})A^\dagger\psi = (E + \hbar\omega_{cl})\psi_1$$

Operator A^\dagger nazywa się operatorem kreacji,¹³ ponieważ w działaniu na funkcję tworzy stan o energii wyższej. Wstawiając do równania własnego funkcję $\psi_2 = A\psi$ otrzymamy:

$$\hat{H}\psi_2 = \hat{H}A\psi = (AH - A\hbar\omega_{cl})\psi = A \underbrace{H\psi}_{E\psi} - A\hbar\omega_{cl}\psi = (E - \hbar\omega_{cl})A\psi = (E - \hbar\omega_{cl})\psi_2.$$

Prawdopodobnie istnieje stan ψ_0 o najniższej energii, wtedy:

$$A\psi_0 = 0. \tag{84}$$

¹³W terminologii wprowadzonej przez Grzesia Pełkę operator ten nazywa się operatorem *kreacji*. (przyp. R.K.) Chodziłam z Grzeskiem do klasy w podstawówce (przyp. E.S.)

6.4 Tworzenie funkcji falowej

Bierzemy operator $A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} + iP) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} + \frac{d}{d\mathcal{X}})$ i wstawiamy do równania (84):

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{X} + \frac{d}{d\mathcal{X}})\psi_0 = 0,$$

$$\mathcal{X}\psi_0 + \frac{d\psi_0}{d\mathcal{X}} = 0.$$

Rozwiązujemy równanie różniczkowe:

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0} = -x dx,$$

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = - \int x dx,$$

$$\boxed{\psi_0 = N e^{-\frac{x^2}{2}}}$$

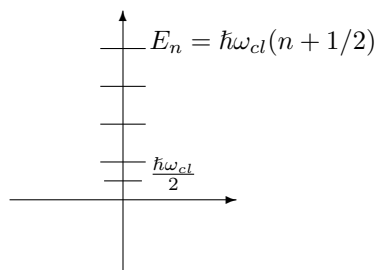
Z działania hamiltonianu na funkcję ψ_0 otrzymamy wyrażenie na energię stanu podstawowego:

$$H\psi_0 = \hbar\omega_{cl}(A^\dagger A + \frac{1}{2})\psi_0 = \frac{\hbar\omega_{cl}}{2}\psi_0 + \hbar\omega_{cl}A^\dagger A\psi_0,$$

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_{cl}}{2}. \quad (85)$$

Spektrum energii oscylatora harmonicznego - *spektrum stanów równoodległych* - przedstawia poniższy rysunek:

Spektrum energii
oscylatora harmonicznego



Widać, że stan podstawowy jest zaznaczony na poziomie $E_0 = \frac{\hbar\omega_{cl}}{2}$, a kolejne stany różnią się od siebie o czynnik $\hbar\omega_{cl}$, czyli n-ty poziom energetyczny określony jest wzorem:

$$E_n = \hbar\omega_{cl}(n + \frac{1}{2}), \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, \dots \quad (86)$$

6.5 Notacja “bra” i “ket”

Dla znacznego uproszczenia zapisu można wprowadzić notację “bra” i “ket”. Funkcję stanu ψ_α można zapisać w następującej konwencji:

$|\alpha\rangle$ ket - funkcja stanu (wektor stanu),

$\langle \alpha |$ bra - stan hermitowsko sprzężony (wektor z przestrzeni dualnej).

Funkcję stanu podstawowego oscylatora harmonicznego zapisuje się następująco: $\psi_0 = |0\rangle$, natomiast funkcja stanu $\psi_n = |n\rangle$. Zachodzi fakt:

$$|n\rangle = C_n (A^\dagger)^n |0\rangle. \quad (87)$$

Teraz należy obliczyć $\langle n|n\rangle$:

$$\langle 0|(A)^n (A^\dagger)^n |0\rangle = \langle 0|\underbrace{A \dots A}_n \underbrace{A^\dagger \dots A^\dagger}_n |0\rangle = n \langle 0|\underbrace{A \dots A}_{n-1} \underbrace{A^\dagger \dots A^\dagger}_{n-1} |0\rangle = n \langle n-1|n-1\rangle =$$

operacje wykonujemy aż do uzyskania $\langle 0|0\rangle = 1$, wtedy:

$$= n!$$

Postać funkcji falowej oscylatora harmonicznego w jednym wymiarze:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (A^\dagger)^n |0\rangle. \quad (88)$$

6.6 Funkcja falowa w przestrzeni trójwymiarowej

Zapisujemy trójwymiarowy hamiltonian:

$$\hat{H} = \hbar\omega_{cl_1} (A_1^\dagger A_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_{cl_2} (A_2^\dagger A_2 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_{cl_3} (A_3^\dagger A_3 + \frac{1}{2}).$$

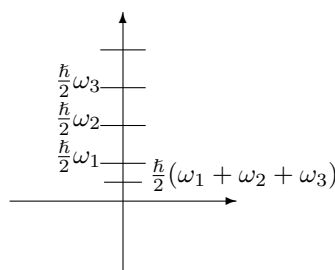
Za pomocą trzech liczb kwantowych opisać można dowolny stan trójwymiarowego oscylatora harmonicznego:

$$|n_1 n_2 n_3\rangle = C (A_1^\dagger)^{n_1} (A_2^\dagger)^{n_2} (A_3^\dagger)^{n_3} |000\rangle, \quad (89)$$

$$E = \hbar\omega_{cl_1} (n_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_{cl_2} (n_2 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_{cl_3} (n_3 + \frac{1}{2}). \quad (90)$$

Przedstawione na poniższym rysunku spektrum energii pokazuje, że nie jest to już prosty rozkład, a poszczególne poziomy energetyczne różnią się od siebie i od stanu podstawowego o czynnik $\omega_{cl_{1,2,3}}$. Pewnego uproszczenia można się dopiero spodziewać, gdy rozpatrywany układ będzie oscylatorem symetrycznym.

Spektrum energii trójwymiarowego oscylatora harmonicznego



6.6.1 Degeneracja stanów

Rozpisanie trzech pierwszych stanów energetycznych w przestrzeni trójwymiarowej:

1. stan podstawowy:

$$|000\rangle.$$

2. I stan wzbudzony:

$$|100\rangle \quad |010\rangle \quad |001\rangle.$$

Cała podprzestrzeń stanów zdegenerowanych opisanych w tej bazie:

$$\alpha|100\rangle + \beta|010\rangle + \gamma|001\rangle.$$

Jest to stan trzykrotnie zdegenerowany.

3. II stan wzbudzony:

$$\begin{aligned} &|200\rangle \quad |020\rangle \quad |002\rangle \\ &|110\rangle \quad |101\rangle \quad |011\rangle. \end{aligned}$$

Jest to stan sześciokrotnie zdegenerowany.

7 Atom wodoru

Koronnym argumentem za poprawnością mechaniki kwantowej jest istnienie¹⁴ atomu wodoru. Rozważmy kwantowo oddziaływanie dwóch cząstek o różnych masach w polu wzajemnego potencjału:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (91)$$

zatem kwantowo mamy:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (92)$$

Rozwiązanie równania Schrödingera ($i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$):

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t) = e^{-\frac{iE_{pot}t}{\hbar}}\psi_{E_{pot}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (93)$$

Potencjał kulombowski dwóch oddziałujących elektrostatycznie cząstek:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} =: -\frac{\alpha}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (94)$$

Podstawiając to do równania (92) mamy:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) - \frac{\alpha}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \quad (95)$$

Teraz wprowadzimy nowe zmienne, tak, aby umożliwić dokonanie separacji zmiennych:

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

$$\mathbf{R} := a\mathbf{r}_1 + b\mathbf{r}_2 = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}.$$

Zatem w nowych zmiennych: $V_c = -\frac{\alpha}{|\mathbf{r}|} = -\frac{\alpha}{r}$.

Chcemy mieć równość: $\exp\left(\frac{i\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1}{\hbar} + \frac{i\mathbf{r}_2\mathbf{p}_2}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{i\mathbf{R}\mathbf{P}}{\hbar} + \frac{i\mathbf{r}\mathbf{p}}{\hbar}\right)$, czyli:

$$\mathbf{R}\mathbf{P} + \mathbf{r}\mathbf{p} = \mathbf{r}_1\mathbf{p}_1 + \mathbf{r}_2\mathbf{p}_2,$$

¹⁴i funkcjonowanie (przyp. R.K.)

stąd:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\left(\frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}\right) + \mathbf{p}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= \mathbf{r}_1\left(\frac{m_1\mathbf{P}}{m_1 + m_2} + \mathbf{p}\right) + \mathbf{r}_2\left(\frac{m_2\mathbf{P}}{m_1 + m_2} - \mathbf{p}\right) \\ \mathbf{p}_1 &= \frac{m_1\mathbf{P}}{m_1 + m_2} + \mathbf{p}, \mathbf{p}_2 = \frac{m_2\mathbf{P}}{m_1 + m_2} - \mathbf{p}, \\ \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 &= \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{P} = \mathbf{P}, \end{aligned}$$

Czyli:

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2,$$

oraz:

$$\mathbf{p} = \frac{m_2\mathbf{P}}{m_1 + m_2} - \mathbf{p}_2 = \frac{m_1(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{p}_2 = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2}.$$

Niech $M := m_1 + m_2$, wtedy:

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2m_1}\left(\frac{m_1\mathbf{P}}{M} + \mathbf{p}\right)^2 + \frac{1}{2m_2}\left(\frac{m_2\mathbf{P}}{M} - \mathbf{p}\right)^2 = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu},$$

gdzie masa zredukowana: $\frac{1}{\mu} := \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Ostatecznie, nowy hamiltonian wyraża się wzorem:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)}_{\text{ruch środka masy}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{\text{ruch względny}} - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}|}. \quad (96)$$

Zatem: $\varphi_{E_{pot}} = \exp\{i\frac{\mathbf{P}\mathbf{R}}{\hbar}\}\varphi_E(\mathbf{r})$, $E_{pot} = E + \frac{P^2}{2M}$.

7.1 Zapis w układzie sferycznym

Przechodząc do sferycznego układu współrzędnych¹⁵ i do układu odniesienia środka masy, mamy:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right] - \frac{\alpha}{r}. \quad (97)$$

Postulujemy separację zmiennych: $\varphi_E(r, \theta, \varphi) = f(r)Y(\theta, \varphi)$. Zatem:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{r^2}f(r)\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right)Y(\theta, \varphi)\right] + \\ + \left(-\frac{\alpha}{r}\right)f(r)Y(\theta, \varphi) = Ef(r)Y(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (98)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df}{dr}\right)}{f} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right]Y(\theta, \varphi)}{Y} - \alpha r = r^2E, \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df}{dr}\right)}{f} - \alpha r - r^2E = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{[\dots]Y}{Y} =: -\lambda\frac{\hbar^2}{2\mu}. \end{aligned} \quad (99)$$

Z separacji otrzymujemy dwa równania:

1.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{df}{dr}\right) - \frac{\alpha}{r}f + \frac{\lambda\hbar^2}{2\mu r^2}f = Ef, \quad (100)$$

¹⁵ $\begin{cases} x = r \sin \theta \sin \varphi \\ y = r \sin \theta \cos \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$, gdzie: $r \in [0, \infty]$, $\theta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$.

2.

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) Y + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0. \quad (101)$$

Z równania (101) mamy:

$$\frac{\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) Y}{Y} + \lambda \sin^2 \theta = \frac{-\frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2}}{Y},$$

 postulując $Y = A(\varphi)B(\theta)$:

$$\frac{\sin \theta \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{dB(\theta)}{d\theta})}{B(\theta)} + \lambda \sin^2 \theta = \frac{-\frac{d^2 A}{d\varphi^2}}{A} =: m^2. \quad (102)$$

 Separacja tego równania ze względu na φ daje: $\frac{d^2 A}{d\varphi^2} = -m^2 A \Rightarrow e^{im\varphi} = A$, a ponieważ $A(\varphi = 0) = A(\varphi = 2\pi)$, to m musi być całkowite. Ostatecznie mamy:

$$Y(\theta, \varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2m}} B(\theta). \quad (103)$$

 Natomiast równanie (102) rozseparowane ze względu na θ daje:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{dB}{d\theta}) + (\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta}) B = 0.$$

 Podstawiając $w := \cos \theta$, $\frac{d}{d\theta} = (\frac{dw}{d\theta}) \frac{d}{dw} = -\sin \theta \frac{d}{dw}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} [(-\sin \theta) \frac{d}{dw} (\sin \theta (-\sin \theta) \frac{dB}{dw})] + (\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta}) B &= 0, \\ \frac{d}{dw} ((1-w)^2 \frac{dB}{dw}) + (\lambda - \frac{m^2}{1-w^2}) B &= 0. \end{aligned} \quad (104)$$

Rozwiązaniem powyższego równania różniczkowego są stowarzyszone wielomiany Legendre'a (harmoniki kuliste):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \simeq P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (105)$$

 przy czym: $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, zaś $m = -l, -l+1, \dots, l$. Natomiast:

$$P_l^m(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_l(w), \quad (106)$$

 gdzie $P_l(w)$ to już normalne wielomiany Legendre'a.

8 Wielomiany Legendre'a, harmoniki sferyczne i moment pędu

8.1 Krótkie powtórzenie, tytułem wstępu

1. W mechanice kwantowej obserwabla (\simeq wielkości fizyczne¹⁶) wyrażamy za pomocą pędów i położeń, a następnie przekształcamy je w operatory:

$$\Theta(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \longrightarrow \hat{\Theta}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla). \quad (107)$$

2. Jedyne możliwe do uzyskania wartości (λ) pomiarów wielkości fizycznych opisywanych operatorem $\hat{\Theta}$ otrzymuje się z rozwiązania równania własnego:

$$\hat{\Theta}\varphi_\lambda = \lambda\varphi_\lambda. \quad (108)$$

¹⁶te, które daje się zmierzyć :)

3. Funkcja falowa dostarcza informacji o stanie układu. Gdy podziałamy na nią hamiltonianem, będziemy wiedzieli jak funkcja zachowuje się w dowolnej chwili. Hamiltonian przesuwa funkcję w czasie: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$. Rozwiązaniem tego równania jest funkcja $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi_E(\mathbf{r})$, gdzie $\psi_E(\mathbf{r})$ otrzymuje się z równania własnego.
4. W przypadku gdy rozważamy problem w potencjale sferycznie symetrycznym, hamiltonian przyjmuje postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} (\sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (109)$$

Z rozwiązania równania własnego otrzymujemy funkcję postaci:

$$\psi_E(r) = f(r)Y_{lm}(\Theta, \varphi),$$

gdzie:

$$Y_{lm}(\Theta, \varphi) = N_{lm}P_l^m(\cos\Theta)e^{im\varphi}. \quad (110)$$

8.2 Wielomiany Legendre'a

Na wykładzie (7) wyprowadzono następujące równanie różniczkowe:

$$\frac{d}{dw}((1-w)^2 \frac{dP}{dw}) + (\lambda - \frac{m^2}{1-w^2})P = 0. \quad (111)$$

Fizyczne rozwiązania równania (111) dostajemy dla niezerowego m , gdy $\lambda = l(l+1)$, $|m| \leq l$. Otrzymane rozwiązania zwane są *stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a* i wyrażają się przez wielomiany Legendre'a $P_l(w)$:

$$P_l^m(w) = (1-w^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_l(w). \quad (112)$$

Można określić funkcję tworzącą:

$$T(w, s) = \frac{1}{\sqrt{1-sw-s^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w)s^l. \quad (113)$$

Zbadamy teraz własności wielomianów Legendre'a przy użyciu funkcji tworzącej (113):

$$\frac{dT}{ds} \Big|_{s=0} = \sum_{l=0}^{+\infty} P_l(w) \frac{d}{ds} s^l \Big|_{s=0} = P_1(w), \quad (114)$$

$$\frac{d^n T}{ds^n} \Big|_{s=0} = \sum_{l=n}^{+\infty} P_l \left(\underbrace{\frac{d^n}{ds^n} s^l}_{=n!s^{l-n}} \right) \Big|_{s=0} = n!P_n(w). \quad (115)$$

Wielomiany te są do siebie ortogonalne, na odcinku $[-1, 1]$ stanowią one bazę w przestrzeni funkcyjnej, czyli każdą funkcję opisaną na sferze da się przedstawić w postaci nieskończonego szeregu wielomianów $f(w) = \sum_{l=0}^{+\infty} c_l P_l(w)$:

$$\int_{-1}^1 dw P_l(w) P_{l'}(w) = \begin{cases} \frac{2}{2l+1} \frac{[(l+|m|)!]}{[(l-|m|)!]} & \text{dla } l = l' \\ 0 & \text{dla } l \neq l' \end{cases} \quad (116)$$

8.3 Harmoniki sferyczne i ich własności

Dowód ortogonalności harmonik sferycznych: gdy powyższą całkę zastąpimy całką po kątach, to otrzymamy:

$$\int_{-1}^1 d \cos \Theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\Theta, \varphi) Y_{l'm}(\Theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (117)$$

Część kątowna $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ pełnej funkcji falowej, będąca rozwiązaniem równania kąowego dla $\lambda = l(l+1)$:

$$\frac{1}{\sin\Theta} \frac{\partial}{\partial\Theta} \left(\sin\Theta \frac{\partial Y}{\partial\Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\Theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0, \quad (118)$$

nazywa się *harmoniką sferyczną*. Harmoniki sferyczne tworzy się według następującego wzoru:

$$Y_{lm}(\Theta, \varphi) = \varepsilon \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{lm}(\cos\Theta) e^{im\varphi}, \quad (119)$$

gdzie $\varepsilon = \begin{cases} (-1)^m & \text{dla } m > 0 \\ 1 & \text{dla } m \leq 0 \end{cases}$.

Przykłady podstawowych funkcji¹⁷ kulistych:

- $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$,
- $Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\Theta$,
- $Y_{1\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\Theta e^{\pm i\varphi}$,
- $Y_{20} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3\cos^2\Theta - 1)$,
- $Y_{2\pm 1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\Theta \cos\Theta e^{\pm i\varphi}$,
- $Y_{2\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin^2\Theta e^{\pm 2i\varphi}$.

8.4 Operator momentu pędu

Klasycznie wektor momentu pędu L jest zdefiniowany następująco:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{bmatrix} = \mathbf{e}_x(y p_z - z p_y) - \mathbf{e}_y(x p_z - z p_x) + \mathbf{e}_z(x p_y - y p_x) = \begin{pmatrix} y p_z - z p_y \\ -x p_z + z p_x \\ x p_y - y p_x \end{pmatrix}.$$

Teraz, analogicznie, konstruujemy kwantowy operator momentu pędu:

$$\hat{L} = i\hbar \begin{pmatrix} z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \\ y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (120)$$

x, y, z można zmierzyć jednocześnie, bo te wielkości ze sobą komutują, natomiast nie komutuje ze sobą x i p_x, y i p_y, z i $p_z \Rightarrow [x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar$.

Obliczenie niektórych komutatorów:

$$[L_x, L_y] = [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = \underbrace{[y\hat{p}_z, z\hat{p}_x]}_{(1)} - \underbrace{[y\hat{p}_z, x\hat{p}_z]}_{(2)} - \underbrace{[z\hat{p}_y, z\hat{p}_x]}_{(3)} + \underbrace{[z\hat{p}_y, x\hat{p}_z]}_{(4)}$$

$$(1) [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] = (y\hat{p}_z)(z\hat{p}_x) - (z\hat{p}_x)(y\hat{p}_z) = -i\hbar(y p_x)$$

$$(2) [y\hat{p}_z, x\hat{p}_z] = 0$$

$$(3) [z\hat{p}_y, z\hat{p}_x] = 0$$

$$(4) [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z] = (z\hat{p}_y)(x\hat{p}_z) - (x\hat{p}_z)(z\hat{p}_y) = i\hbar(x p_y)$$

$$[L_x, L_y] = -i\hbar(y p_x) + i\hbar(x p_y) = i\hbar L_z, \quad (121)$$

¹⁷ta dawna i wspaniała forma językowa, używana przez Sierpińskiego, Kaca, Ulama, Leje i innych wielkich bojowników matematyki, nie może zostać przecież potępiona i skazana na wieczne zapomnienie, nieprawdaż? (przyp. R.K.)

$$[L_x, L_z] = -i\hbar L_y, \quad (122)$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x. \quad (123)$$

Kwadrat operatora momentu pędu: $\hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. Operator ten komutuje z każdym spośród operatorów: $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$.¹⁸

$$[\hat{L}^2, L_x] = [\hat{L}^2, L_y] = [\hat{L}^2, L_z] = 0. \quad (124)$$

8.4.1 Wektor momentu pędu we współrzędnych sferycznych

Wyprowadzimy wzór na składową wzdłuż osi z , oraz na kwadrat momentu pędu we współrzędnych sferycznych.

$$\begin{cases} x = r \cos \Theta \sin \varphi \\ y = r \sin \Theta \sin \varphi \\ z = r \cos \Theta \end{cases}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial \Theta} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = i\hbar \left[y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right].$$

Z obliczenia poszczególnych różniczek otrzymujemy:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial x} = \frac{zx}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-\sin \varphi}{r \sin \Theta},$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin \Theta \sin \varphi, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial y} = \frac{\cos \Theta \sin \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \Theta},$$

$$y \frac{\partial}{\partial x} = r \sin \Theta \sin \varphi \left(\sin \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \Theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \Theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$x \frac{\partial}{\partial y} = r \sin \Theta \cos \varphi \left(\sin \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \Theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} = \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Zatem składowa z -owa wektora momentu pędu wyrażona we współrzędnych sferycznych przedstawia się następująco:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (125)$$

Tak prosta postać wynika z faktu, że oś z jest osią symetrii. Kwadrat momentu pędu we współrzędnych sferycznych:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (126)$$

Wynik działania operatorów \hat{L}_z, \hat{L}^2 na funkcję falową $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$:

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\Theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\Theta, \varphi), \quad (127)$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\Theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\Theta, \varphi). \quad (128)$$

¹⁸ L_x, L_y, L_z tworzą algebrę - ich komutatory nie wyprowadzają poza ich zbiór; operatory momentu pędu są generatorami grupy obrotu.

Hamiltonian wyrażony we współrzędnych sferycznych za pomocą operatora \hat{L}^2 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (129)$$

Gdy podzielimy hamiltonianem (129) na funkcję własną $\psi_E(r, \Theta, \varphi) = f(r)Y_{lm}(\Theta, \varphi)$, to otrzymamy:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_E &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{df}{dr}) Y_{lm}(\Theta, \varphi) + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) f(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi) = \\ &= E_{nlm} f(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi). \end{aligned}$$

Pojawił się dodatkowy (podkreślony) człon, który w fizyce klasycznej jest potencjałem siły odśrodkowej. Zgubiona zaś została zależność od m . Oznacza to, że występuje degeneracja stanu (ze względu na m), związana z faktem symetrii obrotowej.

9 Atom wodoru - ciąg dalszy

9.1 Radialne równanie Schrödingera

Równanie Schrödingera w postaci radialnej dla każdego potencjału sferycznie symetrycznego przedstawia się następująco:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \psi'(r)) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \psi + V(r)\psi = E\psi. \quad (130)$$

Równanie (130) możemy zapisać tak, aby uzależnione było od liczby kwantowej l . W tym celu wybieramy sobie pewną funkcję $\psi = \frac{u(r)}{r}$ (funkcja ta w $r = 0$ musi być skończona):

$$\begin{aligned} \psi' &= \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2}, \\ r^2 \psi' &= u' r - u, \\ (r^2 \psi')' &= u'' r + u' - u' = u'' r, \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (R^2 \psi') &= \frac{u''}{r}. \end{aligned}$$

Otrzymujemy równanie (130) zależne od liczby kwantowej l :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right) u = Eu. \quad (131)$$

Rozwiązując radialne równanie Schrödingera dla atomu wodoru chcemy je przepisać tak, by miało postać bezwymiarową. Postulujemy $\rho = ar$ ($\frac{d}{d\rho} = \frac{1}{a} \frac{d}{dr}$) i przekształcamy poniższe równanie:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\psi}{dr}) + \left[-\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] \psi = E\psi.$$

Musimy tak dobrać a , żeby wyraz z E przeszedł w stałą, dzięki czemu asymptotyczne zachowanie rozwiązania będzie niezależne od wartości własnej.

$$-\frac{\hbar^2 a^2}{2\mu} \frac{1}{\varrho^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho^2 \frac{d\psi}{d\varrho} \right) + \left[-\frac{\alpha a}{\varrho} + \frac{a^2 \hbar^2 l(l+1)}{2\mu \varrho^2} \right] \psi = E\psi \quad || : 4E,$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2 a^2}{8\mu E}}_{=:1} \frac{1}{\varrho^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho^2 \frac{d\psi}{d\varrho} \right) + \left[-\frac{\alpha a}{4E\varrho} + \frac{a^2 \hbar^2 l(l+1)}{8\mu E \varrho^2} \right] \psi = \frac{\psi}{4}. \quad (132)$$

$$\frac{1}{\varrho^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho^2 \frac{d\psi}{d\varrho} \right) + \left[\frac{\lambda}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} - \frac{1}{4} \right] \psi = 0, \quad (133)$$

Funkcja falowa będąca rozwiązaniem tego równania przyjmuje postać $\psi = \exp(-\frac{\varrho}{2})F(\varrho)$, przy czym $F(\varrho)$ jest wielomianem. Dodatkowo mamy związki na a^2 , λ :

$$a^2 = \frac{8\mu|E|}{\hbar^2},$$

$$\lambda = \frac{\alpha a}{4|E|} = \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}}.$$

Energia stanu jest ukryta w λ . Wyznaczając wartość λ znajdziemy też wartość energii dla danego stanu.

Jeżeli do równania (133) wstawimy funkcję $\psi = e^{-\frac{\varrho}{2}}F(\varrho)$ to otrzymamy wówczas równanie:

$$F'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1 \right) F' + \left[\frac{\lambda - 1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] F = 0. \quad (134)$$

9.2 Poziomy energetyczne

Naszym celem jest znalezienie rozwiązań na F . Szukane rozwiązania przyjmują postać szeregu:

$$F = \varrho^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varrho^n \quad a_0 \neq 0,$$

$$F = \varrho^s L(\varrho).$$

Po podstawieniu do równania (134) otrzymujemy:

$$\varrho^2 L'' + \varrho[2(s+1) - \varrho]L' + [\varrho(\lambda - s - 1) + s(s+1) - l(l+1)]L = 0. \quad (135)$$

Funkcja F jest skończona w punkcie 0. Przyjmujemy, że $\varrho = 0$. Po wstawieniu do równania (135), otrzymujemy:

$$[s(s+1) - l(l+1)] \underbrace{a_0}_{L(0)} = 0.$$

Jest to równanie kwadratowe na s , po wyliczeniu pierwiastków:

$$s \in \{l, -l(l+1)\}.$$

Jak już wcześniej wspomniano, funkcję F wyrażono za pomocą szeregu $L = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varrho^n$. Wstawiając postać L do równania (135) otrzymuje się związek rekurencyjny pomiędzy kolejnymi współczynnikami szeregu:

$$a_n n(n-1)\varrho + \varrho[2(s+1) - \varrho]a_n n\varrho^{n-1} + \varrho(\lambda - s - 1)a_n \varrho = 0.$$

W równaniu należy przemianować zmienne $\tilde{n} = n - 1$, ostatecznie otrzymując następujące równanie:

$$a_{\nu+1} = \frac{\nu - \lambda + l + 1}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} a_{\nu}. \quad (136)$$

Gdy wartości ν dążą do ∞ , szereg zbiega do $1/\nu$. Zatem szereg reprezentujący L musi się w pewnym miejscu urywać. Zachodzi to dla λ równego liczbie kwantowej n oraz takiego, że:

$$\lambda = \nu + l + 1 \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

9.3 Atom wodoru: funkcja falowa i poziomy energetyczne

Powyższe rozważania prowadzą do wzoru na funkcję falową w atomie wodoru:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = e^{-\varrho/2} L_n(\varrho) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (137)$$

Kolejnym istotnym wzorem jest wyrażenie na energię poziomów energetycznych:

$$|E_n| = -\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2 n^2}. \quad (138)$$

Wzór na energię stanu podstawowego wyraża się następująco:

$$E_0 = -\frac{\mu\alpha^2}{2\hbar^2} = 13.59\text{eV}.$$

Jak widać, energia stanów zależy tylko od głównej liczby kwantowej n , nie zależy zaś od l . Fakt ten wskazuje na degenerację stanów w układzie.

10 Macierzowe sformułowanie mechaniki kwantowej

10.1 Macierze

10.1.1 Przypomnienie

Przykładowa macierz 2x2 wygląda tak: $A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$. Element macierzy to a_{ij} . Na macierzach dozwolone są (można zdefiniować) następujące operacje:

- *dodawanie*: $C = A + B$, czyli $c_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$,
- *mnożenie*: $C = A * B$, czyli $c_{ij} = \sum_k a_{ik} * b_{kj}$.

W praktyce często stosuje się *konwencję sumacyjną Einsteina*, polegającą na tym, iż znak sumy się pomija, zaś sumowanie przebiega zawsze po powtarzającym się wskaźniku. W konwencji tej mamy po prostu $c_{ij} = a_{ik} * b_{kj}$. Czy dla macierzy \exists^{19} element neutralny? Tak: $A = \mathbf{1}A = A\mathbf{1}$, $\mathbf{1} = \delta_{ij}$. Mnożenie macierzy jest łączne ($A(BC) = (AB)C$) i nieprzemienne ($ABC \neq ACB$). Gdyby zatem \exists element odwrotny, to macierze stanowiłyby grupę. Ale, niestety, \exists takie macierze, dla których $\det A = 0$, zatem grupy nie ma!

10.1.2 Macierze hermitowskie

Macierze hermitowskie to takie macierze dla których $(A^*)^T = A$. Wprowadza się oznaczenie $A^\dagger := (A^*)^T$. Oczywiście zapis $A^\dagger = A$ równoważny jest zapisowi $a_{ij} = a_{ji}^*$. Łatwa do udowodnienia jest równość: $(ABC)^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger$.

10.1.3 Funkcja od macierzy

Chcemy zdefiniować dowolną funkcję od macierzy. Np. $\sin(A)$.

- Dobry trop: rozwinięcie w szereg Taylora.
Skoro: $f(x) = f_0 + x f_1 + x^2 f_2 + \dots$, to może:
 $f(A) = f_0 + A f_1 + A^2 f_2 + \dots$? Ale co wtedy, gdy funkcja jest nieanalityczna (nierozwijalna w szereg, np. $\sqrt{x}|_{x=0}$)?

- Potrafimy znaleźć funkcję dla macierzy diagonalnej: $A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}$,

$$A^2 = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n^2 \end{pmatrix},$$

$$f(A) = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & f(\lambda_n) \end{pmatrix}.$$

- Fakt: każdą macierz hermitowską daje się zapisać w postaci diagonalnej:

$$A = U^{-1} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} U.$$

¹⁹symbol '∃' znaczy tyle co słowo 'istnieje', ale jakże przyjemniej się go używa! (przyp. R.K.)

• Zatem: $f(A) = U^{-1} \begin{bmatrix} f(\lambda_1) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f(\lambda_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f(\lambda_n) \end{bmatrix} U.$

10.2 Macierze i bra-kety

20

Przestrzeń zespolonych wektorów z normą: $\|v\|^2 = v_i^* v_i$ nazywamy *przestrzenią Hilberta*. Mamy:

$$\begin{aligned} Au &= v, \quad a_{ij} u_j = v_i, \\ |v\rangle &:= \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \\ \langle v| &:= (v_1^*, \dots, v_n^*) = v^\dagger, \\ \langle v|v\rangle &= (v_1^*, v_2^*, \dots, v_n^*) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} = v_1^* v_1 + \dots + v_n^* v_n = \|v_1\|^2 + \dots + \|v_n\|^2, \\ u_i^* a_{ij} v_j &= \langle u|A|v\rangle. \end{aligned}$$

10.3 Mechanika kwantowa w sformułowaniu Heisenberga

Istnieje ścisły związek: funkcja falowa - wektory, operatory - macierze. Mamy:

$$(A|v\rangle)_i = \sum_j a_{ij} v_j, \quad (139)$$

narzucając ciągłość wskaźnika otrzymujemy:

$$(\hat{\Theta}\psi)(r) = \int d_3 r' W(r, r') \psi(r'). \quad (140)$$

Dotychczas używaliśmy wyłącznie operatorów mnożenia i różniczkowania. Warto sobie zadać pytanie: jaka jest najogólniejsza postać operatora? Odpowiedź: (140). $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ utożsamia się zatem z elementem macierzowym operatora.

1. Operator położenia ('w stylu' mnożenia):

$$\int d^3 r' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = {}^{21} \int d^3 r \delta_3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (141)$$

2. Operator pędu ('w stylu' różniczkowania):

$$\int d^3 r' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = {}^{22} \int d^3 r (i\hbar) \delta'(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \psi(\mathbf{r}') =$$

²⁰okazuje się, że Schrödinger miał swojego *kota*, zaś Dirac swojego *keta* (przyp. R.K.)

²¹jest to równość przez zgadywanie (zastulowanie)

²²j.w.

$$\begin{aligned}
 &= \int dx' (i\hbar) \delta'(x - x') \psi(x', y, z) = \{\text{całkowanie przez części}\} = \\
 &= - \int dx' (i\hbar) \delta(x - x') \frac{\partial \psi(x', y, z)}{\partial x'} = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}.
 \end{aligned} \tag{142}$$

Uwaga o dystrybucjach: dystrybucje są to uogólnione funkcje. Na przykład dystrybucja daje się wszędzie zróżniczkować ∞ ilość razy. Wszystkie operacje nielegalne dla funkcji robimy na dystrybucjach.

A co z różniczkowaniem dystrybucji? $\delta'(x - x') = ? \dots$

$$\begin{aligned}
 &\int dx' \delta(x - x') f(x') =: f(x), \\
 &\int dx' \delta'(x - x') f(x') =: \int dx' \frac{d\delta(x - x')}{dx'} f(x') = - \int dx' \delta(x - x') f'(x) = f'(x).
 \end{aligned}$$

10.4 Uwagi rozmaite w obrazie Heisenberga

Zachodzi tożsamość zapisów:

$$Au = v \Leftrightarrow a_{ij} u_j = v_i \Leftrightarrow A|u\rangle = |v\rangle.$$

Dla wektorów z przestrzeni Hilberta o bazie dyskretnej ich iloczyn skalarny jest sumowaniem po wskaźniku naturalnym:

$$\langle u|v\rangle = u_i^* v_i.$$

Dla wektora z przestrzeni Hilberta o bazie ciągłej ich iloczyn skalarny jest sumowaniem po wskaźniku ciągłym (w tym przypadku: po r):

$$\langle \psi_1|\psi_2\rangle = \int d^3r \psi_1^*(r) \psi_2(r).$$

Wartość średnia operatora w notacji braketowej wyraża się tak:

$$\langle \psi|\hat{\Theta}|\psi\rangle = \langle \hat{\Theta}\rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi$$

Każdą funkcję falową daje się rozłożyć na sumę wektorów bazy z odpowiednimi współczynnikami:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x).$$

W notacji braketowej wygląda to tak (trzeba pamiętać, iż jest to jedynie inna forma zapisu!):

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle.$$

Współczynnik c_m można wyliczyć z następującego wzoru:

$$c_m = \int dx \varphi_m^*(x) \psi(x),$$

co znajduje swoje uzasadnienie, dające się prosto przedstawić w notacji braketowej:

$$\langle m|\psi\rangle = \sum_n c_n \underbrace{\langle m|n\rangle}_{= \int dx \varphi_m^* \varphi_n} = \sum_n c_n \delta_{nm} = c_m.$$

Co to jest wektor bazy położenia $|x\rangle$? Jest to delta Diraca:

$$|x\rangle := \delta(x - x').$$

Ogólnie mamy:

$$\langle x|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle x|n\rangle.$$

Przy korzystaniu z braketów przydatna jest znajomość następującego wzoru (zachodzącego przy sumowaniu po bazach zupełnych):

$$\mathbf{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|.$$

Przykład (dla $N := \dim \mathcal{H} = 2$):

$$|e_1\rangle = |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |e_2\rangle = |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \langle 1| = (1, 0), \langle 2| = (0, 1).$$

$$\text{Stąd: } |1\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1, 0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0, 1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$\text{Zatem: } |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Faktem jest, iż dla bazy dyskretnej mamy: $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$, zaś dla bazy ciągłej: $\langle \psi(r)|\psi(r')\rangle = \delta(r - r')$. Każdy operator daje się zamienić na nieskończoną macierz:

$$\langle n|\hat{\Theta}|m\rangle = \int dx' \varphi'_n(x) \Theta(x, x') \varphi_m(x') dx = \hat{\Theta}_{nm}.$$

10.4.1 Wypisy z Schiffa

²³ Twierdzenie spektralne:

$$\Omega|\mu\rangle = \omega_\mu|\mu\rangle.$$

Można je zapisać w dowolnej bazie (np. \mathbf{r}'):²⁴

$$\mathbf{S}_{\mathbf{r}'} \langle \mathbf{r}'|\Omega|\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'|\mu\rangle = \omega_\mu \langle \mathbf{r}'|\mu\rangle.$$

Tak jak i każdy abstrakcyjny wektor stanu można zapisać w jakiejś konkretnej bazie $\langle \alpha|$:

$$|\mu\rangle = \mathbf{S}_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha|\mu\rangle.$$

Ponieważ obowiązuje ogólny wzór:

$$\mathbf{S}_x |x\rangle \langle x| = \mathbf{1}, \tag{143}$$

to można dowolnie bawić się bazami - czy to dyskretnymi, czy to ciągłymi:

$$\mathbf{S}_\mu \langle k|\mu\rangle \langle \mu|l\rangle = \langle k|l\rangle = \mathbf{S}_{\mathbf{r}} \langle k|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|l\rangle = \int d\mathbf{r} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_l(\mathbf{r}).$$

Twierdzenie spektralne dla pędu wygląda tak:

$$\hat{p}_x|p\rangle = p|p\rangle, \text{ gdzie } |p\rangle \text{ to funkcje własne operatora pędu.}$$

Można powyższe równanie “uzupełnić” bazą położeń:

$$\langle \mathbf{r}|\hat{p}_x|p\rangle = p\langle \mathbf{r}|p\rangle.$$

Rozwiązaniem powyższego równania, będącego w istocie pytaniem o elementy macierzy przejścia pomiędzy bazą położeń a bazą pędów, jest następująca równość, wynikająca (w jednym z ujęć²⁵) z własności transformaty Fouriera dla położeń i pędów:

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{\frac{ipx}{\hbar}}.$$

²³L. J. Schiff - "Quantum Mechanics", rozdział 6: "Matrix Formulation of Quantum Mechanics", str. 148-186

²⁴ $\mathbf{S} \in \{\sum, \int\}$, w zależności od potrzeb

²⁵W tym sensie, że istnieje pewna arbitralność konstruowania aksjomatyki mechaniki kwantowej jako teorii matematycznej. (przyp. R.K.)

A teraz nieco drobnych wariacji omówionych już spraw:

$$\begin{aligned}\psi_\alpha(x) &= \langle x|\alpha\rangle, \\ \psi_\alpha(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x), \\ \langle n|\alpha\rangle &= \langle n|\mathbf{1}|\alpha\rangle = \mathbf{S}_\alpha \langle n|x\rangle \langle x|\alpha\rangle = \int dx \varphi_n^*(x) \psi_\alpha(x), \\ |n\rangle &\cong (a^\dagger)^n |0\rangle.\end{aligned}$$

10.5 Operatorowe rozwiązanie równania Schrödingera

Równanie Schrödingera w notacji braketowej wygląda następująco:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha\rangle = \hat{H} |\alpha\rangle.$$

Jego rozwiązanie zaś:

$$|\alpha(t)\rangle = e^{\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}} |\alpha(t=0)\rangle.$$

Przypuśćmy: $H|n\rangle = W_n|n\rangle$. Wówczas:

$$\langle n|\alpha(t)\rangle = \langle n|e^{\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}} |\alpha(t=0)\rangle = \langle n|e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |\alpha(t=0)\rangle = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \langle n|\alpha(t=0)\rangle,$$

bowiem $\langle n|e^{\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}} = \langle n|e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$. Ostatecznie mamy więc:

$$|\alpha(t)\rangle = \mathbf{S}_n |n\rangle \langle n|\alpha(t)\rangle = \mathbf{S}_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} |n\rangle \langle n|\alpha(t=0)\rangle.$$

11 Symetrie

11.1 Tradycyjne jak gdyby przypomnienie

Pracujemy na sferze w przestrzeni Hilberta.

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \langle \mathbf{r}|\psi\rangle \\ \rho &= |\langle \mathbf{r}|\psi\rangle|^2 \\ \rho &= \langle \psi|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi\rangle \\ \langle \hat{\theta}\rangle &= \langle \psi|\hat{\theta}|\psi\rangle \\ \hat{\theta}|\lambda\rangle &= \lambda|\lambda\rangle, \quad \lambda \in \mathbb{R} \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha(t)\rangle &= \hat{H} |\alpha(t)\rangle\end{aligned}$$

11.2 Najgłębsze twierdzenie fizyki: Twierdzenie Noether

Dla każdej symetrii ciągłej istnieją pewne wartości zachowane. Na przykład: *definicją* energii jest: stała zachowana dla układów, które są niezmiennicze względem przesunięć w czasie. W mechanice kwantowej energia jest także stałą separacji:

$$|E\rangle : H|E\rangle = E|E\rangle.$$

$$\langle \mathbf{r} | \alpha(t) \rangle = e^{-iEt/\hbar} \langle \mathbf{r} | E \rangle = e^{-iEt/\hbar} \phi_E(\mathbf{r}).$$

Jak przechodzić z symetrii na \mathbf{r} do symetrii na ψ ?

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}),$$

$$\psi_{\alpha'}(\mathbf{r} + \varrho) = \psi_\alpha(\mathbf{r}).$$

Szukamy operatora unitarnego²⁶, który przekształca jedną funkcję falową w drugą, odpowiadając tym samym za przesunięcie w przestrzeni.

$$U(\varrho)\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \psi_\alpha(\mathbf{r} - \varrho),$$

dla $\varrho \ll 1$:

$$\psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) = \psi_\alpha(\mathbf{r} - \varrho) \simeq \psi_\alpha(\mathbf{r}) - \varrho \underbrace{(\nabla\psi_\alpha)}_{\text{to prawie operator pędu}} + \dots$$

Operator pędu jest generatorem przesunięcia w \mathbf{r} :

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(\mathbf{r} - \varrho) &= \psi_\alpha(x - \varrho, y, z) = \psi_\alpha(x, y, z) - \frac{\varrho}{1!} \frac{d}{dx} \psi_\alpha + \frac{\varrho^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} \psi_\alpha + \dots = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{(-\varrho)^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \right) \psi_\alpha = \exp\left(-\varrho \frac{d}{dx}\right) \psi_\alpha = \exp\left(-\frac{i\varrho p_x}{\hbar}\right) \psi_\alpha. \\ U(\varrho) &= \exp\left(-\frac{-i\varrho p_x}{\hbar}\right) \approx 1 - \frac{i\varrho \mathbf{p}}{\hbar}. \end{aligned}$$

Fakt: $U = e^{iH}$, U - operator unitarny, H - operator hermitowski.

Grupa wszystkich dowolnych przesunięć to trójparametrowa grupa przemienne. Operatory odpowiadające małym (różniczkowym) przesunięciom są proste, zaś operatory odpowiadające dużym przesunięciom są trudne. Pęd jest zachowany dla układów, które są niezmiennicze względem przesunięcia. Hamiltonian jest generatorem przesunięcia w czasie, natomiast pęd jest generatorem przesunięcia w przestrzeni.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}).$$

11.3 Grupa obrotów

$$\begin{pmatrix} x_R \\ y_R \\ z_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Obroty nie są przemienne. Mówi się, że grupa obrotów jest *nieabelowa*. Obracamy teraz funkcję falową... Do obrotu wykorzystujemy taki operator \hat{R} , że dowolny wektor \mathbf{r} przechodzi w wektor $\hat{R}\mathbf{r}$:

$$\mathbf{r} \rightarrow \hat{R}\mathbf{r},$$

$$\psi_{\alpha'}(\mathbf{r}_R) = \psi_{\alpha'}(\hat{R}\mathbf{r}) = \psi_\alpha(\mathbf{r}),$$

dla $|\varphi| \ll 1$:

$$\mathbf{r}_R \simeq \mathbf{r} + \varphi \times \mathbf{r}.$$

²⁶operator unitarny to taki, dla którego $U^{-1} = U^\dagger$, inaczej mówiąc: $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$

To jest właśnie przepis na grupę obrotów dla małych obrotów. Stąd mamy:

$$\begin{pmatrix} x_R \\ y_R \\ z_R \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} 1 & -\varphi_z & \varphi_y \\ \varphi_z & 1 & -\varphi_x \\ -\varphi_y & \varphi_x & 1 \end{pmatrix}$$

$$U_R(\varphi)\psi_\alpha(\mathbf{r}) = \psi_\alpha(R^{-1}\mathbf{r}) \simeq \psi_\alpha(\mathbf{r} - \varphi \times \mathbf{r}) \simeq \psi_\alpha(\mathbf{r}) - (\vec{\varphi} \times \mathbf{r})(\nabla\psi_\alpha) = \psi_\alpha(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r} \times \nabla)\psi_\alpha,$$

$$U_R(\varphi) = 1 - \frac{i}{\hbar}\varphi\mathbf{L}.$$

Generatorem obrotów jest moment pędu. Stąd przy obrotach jest on zachowany. Generatory grupy obrotów:

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x, \quad [J_x, J_z] = -i\hbar J_y.$$

Jakie są wartości własne dla J^2 i \mathbf{J} ? ($[J^2, \mathbf{J}] = 0$).

Definiujemy dwa nowe operatory niehermitowskie:

$$J_+ = J_x + J_y,$$

$$J_- = J_x - J_y.$$

Stąd:

$$[J_\pm, J^2] = 0, \tag{144}$$

$$[J_z, J_+] = \hbar J_+, \tag{145}$$

$$[J_z, J_-] = -\hbar J_-, \tag{146}$$

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_z. \tag{147}$$

Spektrum J_z wyraża się następująco:

$$J_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle,$$

$$J^2|jm\rangle = \hbar^2 f(j)|jm\rangle,$$

$$\langle jm|J^2|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \langle jm|\hbar^2 f(\tilde{j})|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \hbar^2 f(\tilde{j})\langle jm|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \hbar^2 f(\tilde{j})\delta_{\tilde{j}\tilde{m}},$$

$$\langle jm|J_z|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \hbar m\delta_{\tilde{j}\tilde{m}}.$$

W reprezentacji jm , ponieważ wystąpiły delty, J^2 i J_z są diagonalne. Rozpisujemy teraz komutator (145):

$$J_z J_+ - J_+ J_z = \hbar J_+$$

$$\mathbf{1} = \sum_{\tilde{j}\tilde{m}} |\tilde{n}\tilde{m}\rangle \langle \tilde{j}\tilde{m}|$$

$$\begin{aligned} & \langle jm|J_z J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle - \langle jm|J_+ J_z|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \hbar \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \\ & = \sum_{\tilde{j}\tilde{m}} (\langle jm|J_z|\tilde{j}\tilde{m}\rangle \langle \tilde{j}\tilde{m}|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle - \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle \langle \tilde{j}\tilde{m}|J_z|\tilde{j}\tilde{m}\rangle) = \end{aligned}$$

$$= \hbar \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle$$

$$\hbar m \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle - \hbar \tilde{m} \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle = \hbar \langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle$$

$$\langle jm|J_+|\tilde{j}\tilde{m}\rangle (m - \tilde{m} - 1)\hbar = 0$$

$$\langle jm + 1|J_+|jm\rangle = \hbar \lambda_m$$

Analogicznie po rozpisaniu komutatora (146) otrzymujemy:

$$\langle jm|J_-|j, m + 1\rangle = \hbar \lambda_m^*.$$

Widać podobieństwo do operatorów kreacji i anihilacji.

$$\begin{aligned} J_+ J_- - J_- J_+ &= 2\hbar J_z, \\ |\lambda_{m-1}|^2 - |\lambda_m|^2 &= 2m, \\ |\lambda_m|^2 &= |\lambda_{m-1}|^2 - 2m. \end{aligned}$$

Jest to iloraz różnicowy. Rozwiązaniem tego równania jest:

$$|\lambda_m|^2 = C - m(m+1).$$

Dla małych i dla dużych m to wyrażenie jest bezsensowne.

$$\begin{aligned} m_{1,2} &= -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1+4C}, \\ m_2 &= -m_1 - 1. \end{aligned}$$

m -y różnią się o liczbę całkowitą. Dozwolone są tylko wartości: $-m_1, -m_1 + 1, \dots, m_1$.

$$\begin{aligned} J^2 &= J_+ J_- + J_z^2, \\ \langle jm | J^2 | jm \rangle &= -\hbar^2 m_1(m_1 + 1). \end{aligned}$$

Zatem możliwe wartości momentu pędu to $m_1 \in \overline{-j, \dots, +j}$. Jakie są dopuszczalne wartości j ? — Dopuszczalne są:

$$\begin{aligned} j = 1/2 &\text{ — wtedy: } m = -1/2, 1/2, \\ j = 3/2 &\text{ — wtedy: } m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2. \end{aligned}$$

Jak rozpoznać połówkowe wartości momentu pędu?

11.4 Spin

Trzeba zbudować operator, który nie wynika z mechaniki klasycznej, bowiem trzeba opisać jakoś wewnętrzny moment pędu elektronu. Spin - cecha charakterystyczna obiektu, tak jak masa, ładunek. Jego istnienie potwierdził eksperyment Sterna-Gerlacha²⁷.

Postulujemy operatory s o relacjach:

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z \quad (\text{oraz cykliczne}).$$

Zatem:

$$\psi(\mathbf{r}, s_z = \begin{pmatrix} \hbar/2 \\ -\hbar/2 \end{pmatrix}) = \psi(\mathbf{r}, s_z) = \begin{pmatrix} \psi_1(r, \hbar/2) \\ \psi_2(r, -\hbar/2) \end{pmatrix},$$

²⁷Gerlach potem założył firmę produkującą bardzo dobre szczyryki i sztucce... (przyp. R.K.)

$$p_{\uparrow} = \int d^3r |\psi(r, \hbar/2)|^2,$$

$$p_{\downarrow} = \int d^3r |\psi(r, -\hbar/2)|^2.$$

Trzeba wymyślić pewną macierz... Na szczęście zrobił to Pauli:

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}.$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Macierze te spełniają relację komutacji.

12 Rachunek zaburzeń

12.1 Trochę z tego, co już było

Od tej pory mówiąc o cząstce będziemy rozpatrywać elektron. W funkcji falowej uwzględnimy istnienie spinu²⁸ $\psi(\mathbf{r}, s_z)$, gdzie $s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$:

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, s_z = \hbar/2) \\ \psi_2(\mathbf{r}, s_z = -\hbar/2) \end{pmatrix}.$$

Reprezentacja macierzowa operatora spinu:

- dla spinu połowkowego $\mathbf{s} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{2} \hbar [\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z]$:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

- dla spinu całkowitego, np: $s = 1$:

$$\sigma_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Operator spinu jest pierwszym operatorem, dla którego nie ma analogu klasycznego. Działanie operatora spinu na funkcję falową (zapis formalny):

$$s_z \psi = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(r) \\ -\psi_{\downarrow}(r) \end{pmatrix}.$$

Normalizacja funkcji falowej ze spinem:

$$\mathbf{1} = \sum_{s_z = \pm \hbar/2} \int d^3r |\psi(r, s_z)|^2 = \int d^3r (|\psi_{\uparrow}|^2 + |\psi_{\downarrow}|^2).$$

Gęstość prawdopodobieństwa:

$$\varrho(r) = |\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2,$$

²⁸lub, jak kto woli, 'krętu'.

$$P_{\uparrow} = \int d^3r |\psi_{\uparrow}|^2,$$

$$P_{\downarrow} = \int d^3r |\psi_{\downarrow}|^2.$$

Wartość średnia operatora s_z :

$$\begin{aligned} \langle s_z \rangle &= \sum_{s_z} \int d^3r \psi^*(r, \sigma_z) s_z \psi(r, \sigma_z) = \int d^3r \psi^\dagger s_z \psi = \frac{\hbar}{2} \int d^3r \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}^* & \psi_{\downarrow}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ -\psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \int d^3r (|\psi_{\uparrow}|^2 - |\psi_{\downarrow}|^2) = \frac{\hbar}{2} \left(\int d^3r |\psi_{\uparrow}|^2 \right) - \left(\frac{\hbar}{2} \int d^3r |\psi_{\downarrow}|^2 \right). \quad (29) \end{aligned}$$

12.2 Metody rachunków przybliżonych

Mechanika kwantowa i klasyczna posiada wiele problemów dla których nie da się znaleźć ścisłego rozwiązania. Jednak te zagadnienia, które posiadają ścisłe rozwiązania, stanowią punkt wyjścia dla rachunków przybliżonych.

12.2.1 Metoda wariacyjna Ritza

Metoda wariacyjna jest stosowana do przybliżonego wyznaczania najniższego stanu energetycznego. Z rozwiązania równania własnego:

$$\hat{H}u_n = E_n u_n,$$

otrzymujemy funkcje u_n tworzące bazę. Dodatkowo każdą funkcję falową można zapisać następująco: $\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \kappa_n$. Wówczas:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_{n,m} c_m^* \langle u_m | \underbrace{H | \kappa_n \rangle}_{E_n | u_n \rangle} c_n = \sum_{n,m} c_m^* E_n c_n \underbrace{\langle u_m | u_n \rangle}_{\delta_{nm}} = \sum_n |c_n|^2 E_n, \\ \langle \psi | H | \psi \rangle &\geq E_0. \end{aligned} \quad (148)$$

Metoda ta wymaga dużej intuicji w wybieraniu funkcji falowej.

12.2.2 Problem atomu helu - szukanie stanu podstawowego

Atom helu składa się z jądra o ładunku $+2e$ otoczonego przez dwa elektrony, jego hamiltonian ma następującą postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z\alpha}{r_1} - \frac{Z\alpha}{r_2} + \frac{\alpha}{r_{12}}. \quad (149)$$

Rozwiązanie dla powyższego hamiltonianu wcale nie jest takie trywialne, ale można przeprowadzić pewien eksperyment myślowy i poczynić pewne założenia. Gdyby w hamiltonianie nie występował człon $\frac{\alpha}{r_{12}}$ związany z oddziaływaniem obu elektronów, to wtedy funkcja falowa byłaby iloczynem dwóch funkcji falowych:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{Z}{a_0}(r_1 + r_2)\right) = u_0(r_1)u_0(r_2).$$

Rozpatrując atom wodoru wiemy, że:

$$E_k^H = \frac{\alpha}{2a_0}; \quad E_{pot}^H = -\frac{\alpha}{a_0}; \quad \psi = \sqrt{\frac{\pi}{a_0^3}} e^{-r/a_0}.$$

²⁹Czyli całkujemy cały "spin w górę" po przestrzeni, a potem odejmujemy od tego cały "spin w dół". Wychodzi z tego średni spin, np. 0 \hbar . (przypr. R.K.)

Powyższe zależności dotyczą jednego elektronu, ale po przeskalowaniu można je zapisać dla dwóch elektronów:

$$E_k = 2 \times \frac{\alpha Z^2}{2a_0}; \quad E_{pot} = 2 \times -\frac{2\alpha Z}{a_0}.$$

Energia oddziaływania dwóch elektronów wynosi: $E_{12} = \frac{5Z\alpha}{8a_0}$.

Średnia wartość Hamiltonianu:

$$\langle H \rangle = \frac{\alpha Z^2}{a_0} - \frac{4\alpha Z^2}{a_0} + \frac{5\alpha Z^2}{8a_0} = \frac{\alpha}{a_0} \left(Z^2 - \frac{27}{8} Z \right).$$

Minimum występuje dla $Z = 1.7$, czyli $\langle H \rangle_{pot} = -2.85 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)$, a energia wiązania helu wynosi $E^{He} = -2.904 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)$.

Wiadomo, że elektrony muszą poruszać się w sposób skorelowany, a rozpatrywana funkcja falowa tego nie uwzględnia, jednak i tak dokładność uzyskanego wyniku jest bardzo duża (niepewność rzędu 2 procent).

12.3 Rachunek zaburzeń niezależny od czasu

Działamy hamiltonianem H na funkcję falową ψ i otrzymujemy odpowiadający jej poziom energetyczny W :

$$H\psi = W\psi; \quad \text{gdzie } H = \underbrace{H_0}_{\text{niezaburzony}} + \underbrace{H'}_{\text{poprawka}}.$$

Zakładamy, że:

$$H_0 u_n = E_n u_n.$$

Wprowadzamy teraz parametr λ i rozwijamy H w szereg Taylora. Poprawka jest analityczną funkcją λ :

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots$$

Funkcję rozwijamy do tego stopnia, do którego chcemy mieć dokładność w obliczeniach:

$$\begin{aligned} H\psi &= (H_0 + \lambda H')(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2) = (W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2)(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2) = \\ &= H_0 \psi_0 + H_0 \lambda \psi_1 + H_0 \lambda^2 \psi_2 + \lambda H' \psi_0 + \lambda^2 H' \psi_1 + \lambda^3 H' \psi_2. \end{aligned}$$

- wyrazy rzędu '0':

$$H_0 \psi_0 = W_0 \psi_0, \tag{150}$$

- wyrazy z λ (czyli rzędu 1):

$$(H_0 - W_0) \psi_1 = (W_1 - H') \psi_0, \tag{151}$$

- wyrazy z λ^2 (czyli rzędu 2):

$$(H_0 - W_0) \psi_2 = (W_1 - H') \psi_1 + W_2 \psi_0. \tag{152}$$

Założmy, że ψ_0 jest jakąś funkcją u_m :

$$\psi_0 = u_m; \quad W_0 = E_m.$$

Chcemy teraz uzyskać funkcje ortogonalne, więc odpowiednio przetransponujemy ψ_1 przez dodanie do niej ψ_0 , ($\psi_1 \rightarrow \psi_1 + \alpha \psi_0$):

$$\langle \psi_s | \psi_0 \rangle = 0; \quad s \neq 0,$$

a następnie rozwiemy funkcję falową w szereg $\psi_1 = \sum_n a_n u_n$:

$$(H_0 - W_0)\psi_1 = (W_1 - H')\psi_0,$$

$$\underbrace{\langle u_m | (H_0 - E_m) | \psi_1 \rangle}_0 = \langle u_m | (W_1 - H') | \psi_0 \rangle = \underbrace{\langle u_m | u_m \rangle}_1 W_1 - \langle u_m | H' | u_m \rangle.$$

Ostatecznie:

$$W_1 = \langle u_m | H' | u_m \rangle.$$

Wyznaczenie zmian energii jest zawsze dokładniejsze, niż wyznaczenie zmian funkcji falowej.

13 Rachunek zaburzeń – ciąg dalszy

13.1 Ciąg dalszy z poprzedniego wykładu

$$H = H_0 + \lambda H',$$

$$H\psi = W\psi,$$

$$H_0 u_m = e_m u_m \Leftrightarrow H_0 |m\rangle = E_m |m\rangle,$$

$$(H_0 + \lambda H')(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots) = (W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots)(\psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots). \quad (153)$$

$$H_0 \psi_0 = W_0 \psi_0.$$

Zakładamy, że $\psi_0 = u_m$ (konkretne - np. robimy rachunek zaburzeń dla siódmego stanu), $W_0 = E_m$. Wypisujemy człony równania (153) stojące przy tych samych potęgach λ :

$$(H_0 - W_0)\psi_0 = 0, \quad (154)$$

$$(H_0 - W_0)\psi_1 = (W_1 - H')\psi_0, \quad (155)$$

$$(H_0 - W_0)\psi_2 = (W_1 - H')\psi_1 + W_2 \psi_0. \quad (156)$$

Z (155) mamy:

$$(H_0 - W_0)\psi_1 = (W_1 - H')\psi_0.$$

Obkładamy to stanem $\langle m |$:

$$0 = W_1 - \langle m | H' | m \rangle,$$

$$W_1 = \langle m | H' | m \rangle.$$

Drugi rząd rachunku zaburzeń:

$$(H' - W_1)\psi_1 = W_2 \psi_0.$$

$$\langle m | (H' - W_1) | \psi_1 \rangle = W_2,$$

$$\langle m | H' | \psi_1 \rangle = W_2,$$

$$W_2 = \langle m | H' \mathbf{S}_n a_n^{(1)} | u_n \rangle.$$

Szukamy $a_n^{(1)}$: z (155) mamy:

$$(H_0 - E_0)\psi_1 = (W_1 - H')\psi_0.$$

$$(H_0 - E_m)\psi_1 = W_1 u_m - H' u_m.$$

$$(H_0 - E_m) \mathbf{S}_n a_n^{(1)} | n \rangle = W_1 | m \rangle - H' | m \rangle.$$

$\langle k |$:

$$\langle k | (E_n - E_m) \mathbf{S}_n a_n^{(1)} | n \rangle = W_1 \langle k | m \rangle - \langle k | H' | m \rangle.$$

$$a_k^{(1)} = \langle k | \mathbf{S}_n a_n^{(1)} | n \rangle = -\frac{\langle k | H' | m \rangle}{E_n - E_m} = \frac{\langle k | H' | m \rangle}{E_m - E_n}.$$

Podstawiamy, otrzymując ostatecznie wzór na poprawkę do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń bez degeneracji i bez czasu:

$$W_2 = \langle m|H' \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} |n\rangle = \langle m|H' \mathbf{S}_n \frac{\langle n|H'|m\rangle}{E_m - E_n} |n\rangle = \mathbf{S}_{n \neq m} \frac{|\langle m|H'|n\rangle|^2}{E_m - E_n}. \quad (157)$$

Przyjmujemy, że $\langle \psi_0 | \psi_s \rangle = 0$ dla $s > 0$, czyli, że poprawka do funkcji falowej jest do niej ortogonalna. Dla każdego s :

$$\begin{aligned} \langle H' \rangle &= \frac{\langle \psi_0 | H' | \psi_{s-1} \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}, \\ \langle \psi_0 | (H_0 - W_0) | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_0 | (W_1 - H') | \psi_0 \rangle, \\ 0 &= W_1 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle, \\ W_1 &= \langle \psi_0 | H' | \psi_0 \rangle = \langle m | H' | m \rangle, \\ \psi_1 &= \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} u_n(\mathbf{r}), \\ (H_0 - W_0) \psi_2 &= W_1 \psi_0 - H' \psi_0, \\ (H_0 - E_m) \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} u_n(\mathbf{r}) &= W_1 u_m - H' u_m, \\ \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} (H_0 - E_m) |n\rangle &= W_1 |m\rangle - H' |m\rangle, \\ \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} (E_n - E_m) |n\rangle &= W_1 |m\rangle - H' |m\rangle. \end{aligned}$$

Weźmy teraz stan końcowy $\langle k|$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{n \neq m} a_n^{(1)} (E_n - E_m) \langle k|n\rangle &= W_2 \langle k|m\rangle - \langle k|H'|m\rangle, \\ a_k^{(1)} (E_k - E_n) &= -\langle k|H'|m\rangle. \end{aligned}$$

Ostatecznie:

$$\begin{aligned} a_k^{(1)} &= \frac{\langle k|H'|m\rangle}{E_m - E_k}, \\ W_2 &= \langle \psi_0 | H' | \psi_1 \rangle = \langle m | H' \mathbf{S}_{n \neq m} \frac{\langle n|H'|m\rangle}{E_m - E_n} |n\rangle = \mathbf{S}_{n \neq m} \frac{|\langle m|H'|n\rangle|^2}{E_m - E_n}. \end{aligned}$$

Czyli:

$$W_2 = \mathbf{S}_{n \neq m} \frac{\langle m|H'|n\rangle \langle n|H'|m\rangle}{E_m - E_n}. \quad (158)$$

Często zdarza się, że zaburzenie w pierwszym rzędzie wynosi zero. Wówczas trzeba liczyć dalej. Poprawka w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest zawsze ujemna. Z poprawką w pierwszym rzędzie różnie to bywa.

$$W_2^{(0)} = \mathbf{S}_{n \neq 0} \frac{|\langle 0|H'|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} < 0.$$

13.2 Znoszenie degeneracji przez zaburzenie

Powyższe formuły nie działają w przypadku degeneracji. Zaburzenie na ogół znosi degenerację. Warunek konieczny i dostateczny usunięcia degeneracji w dowolnym określonym rzędzie rachunku zaburzeń:

- nierówność diagonalnych elementów macierzowych operatora H' między dwoma zdegenerowanymi stanami niezburzonymi,
- nieznikanie pozadiagonalnych elementów macierzowych operatora H' w tych stanach.

Mamy dwa stany: $u_m, u_l : E_m = E_l, \langle l|H'|m\rangle \neq 0$. Wyjściowa funkcja jest kombinacją liniową: $\psi_0 = a_m u_m + a_l u_l$.

$$\begin{aligned}(H_0 - W_0)\psi_0 &= (W_1 - H'\psi_0), \\ (H_0 - W_0)|\psi_1\rangle &= (W_1 - H')(a_m|m\rangle + a_l|l\rangle).\end{aligned}$$

“Obkładamy” to stanem $\langle m|$:

$$\begin{aligned}\langle m|(H_0 - W_0)|\psi_1\rangle &= W_1 a_m \langle m|m\rangle + W_1 a_l \langle m|l\rangle - \langle m|H'|m\rangle a_m - \langle m|H'|l\rangle a_l, \\ 0 &= W_1 a_m - \langle m|H'|m\rangle a_m - \langle m|H'|l\rangle a_l, \\ \begin{pmatrix} \langle m|H'|m\rangle - W_1 & \langle m|H'|l\rangle \\ \langle l|H'|m\rangle & \langle l|H'|l\rangle - W_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_m \\ a_l \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Zaburzenie znosi degenerację!

13.2.1 Przykład

Hamiltonian dla cząstki w polu magnetycznym przedstawia się następująco:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}). \quad (159)$$

\mathbf{A} jest potencjałem wektorowym pola magnetycznego. Zachodzi oczywisty wzór: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Przy takim jego określeniu mamy pewną dowolność (w wyborze cechowania). My dokonamy wyboru potencjału symetrycznego:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}.$$

Rozpisując wzór (159) otrzymujemy:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}^2 - \frac{e}{c} \mathbf{p} \mathbf{A} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right).$$

Czyli:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}^2 - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + V(\mathbf{r}).$$

Rozpatrujemy teraz tylko pierwszy rząd, traktując \mathbf{A} jako parametr:

$$H' = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p} = \frac{-e}{2mc} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \mathbf{p} = \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \mathbf{L}.$$

Będziemy teraz liczyć elementy macierzowe:

$$|n, l, \tilde{m}\rangle \longrightarrow f_{nl}(r) Y_{lm}(\tau, \varphi),$$

$$\langle n, l, \tilde{m}|H'|n, l, \tilde{m}\rangle = \langle n, l, \tilde{m}|L_z|n, l, \tilde{m}\rangle \frac{eB}{2mc} = \langle n, l, \tilde{m}|n, l, \tilde{m}\rangle \frac{eB\hbar\tilde{m}}{2mc}.$$

Zdegenerowanie zostaje rozszczepione.

14 Przybliżenie półklasyczne

14.1 Przybliżenie WKB

Przybliżenie półklasyczne Wentzla-Kramersa-Brillouina, jest metodą przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera, którą można stosować dla problemów bliskich problemom klasycznym.³⁰ W praktyce okazuje się jednak, że ta

³⁰Czyli takim, które opisane są za pomocą bardzo dużych liczb kwantowych.

metoda daje bardzo dobre rezultaty zarówno w przypadkach klasycznych jak i w kwantowych. Metoda opiera się na rozwinięciu funkcji falowej względem potęg \hbar , ale rozwinięcie to nie zawsze jest zbieżne i ma charakter asymptotyczny. Rozważmy równanie Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(x) + V(x)u(x) = Eu(x), \quad (160)$$

gdzie

$$u(x) = \exp\left(\frac{iS(x)}{\hbar}\right). \quad (161)$$

Musimy przerobić tak równanie (160), żeby było zależne od S . Liczymy różniczki (161) i wstawiamy do (160):

$$u' = u\left(\frac{iS'}{\hbar}\right),$$

$$u'' = u\left(\frac{iS''}{\hbar} + \left(\frac{iS'}{\hbar}\right)^2\right) = u\left(\frac{iS''}{\hbar} - \frac{S'^2}{\hbar^2}\right),$$

$$u\left[\frac{i\hbar S''}{2m}\right] + \frac{u(S')^2}{2m} + uV = Eu, \quad (162)$$

$$i\hbar S'' + (S')^2 = (E - V)2m. \quad (163)$$

Teraz do równania (163) wstawiamy rozwinięcie S według kolejnych potęg \hbar : $S = S_0 + \hbar S_1 + \hbar^2 S_2 + \dots$. Zajmujemy się rozwiązaniem tylko do drugiego rzędu:

$$i\hbar(S_0'' + S_1'\hbar) + (S_0' + \hbar S_1')^2 = p^2(x),$$

Pomijamy człony bez \hbar :

$$(S_0')^2 = p^2(x) \Rightarrow S_0' = \pm p(x) \Rightarrow S_0 = \pm \int_{x_0}^x dx p(x).$$

Pęd można wyrazić za pomocą liczby falowej $k = \frac{p}{\hbar}$. Wtedy S_0 :

$$S_0 = \pm \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x dx k(x).$$

Znając S_0 wyznaczamy S_1 :

$$-iS_0'' + 2S_0'S_1' = 0, \text{ gdzie } S_0' = p(x), \quad S_0'' = p'(x),$$

$$S_1' = \frac{i p'(x)}{2 p(x)} = \frac{i}{2} \frac{d}{dx} \ln(p(x)),$$

$$S_1 = \frac{i}{2} \ln(p(x)).$$

Zapisując rozwiązanie w postaci eksponencjalnej:

$$e^{iS_1} = e^{-\frac{i}{2} \ln p(x)} = \frac{1}{\sqrt{p(x)}}.$$

14.2 Warunek na kwantyzację półklasyczną

Cząstka w odpowiednim ruchu klasycznym wykonuje oscylacje między punktami zwrotnymi x_1 i x_2 . Jest to ruch po całym okresie, a warunek na kwantyzację jest następujący:³¹

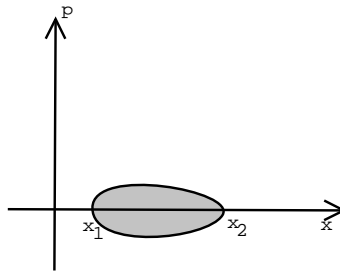
$$\int_{x_1}^{x_2} dx p_E(x) - \frac{\pi}{2} = n\pi.$$

³¹pojawia się tu \hbar nie \hbar i wcale to nie jest błąd!

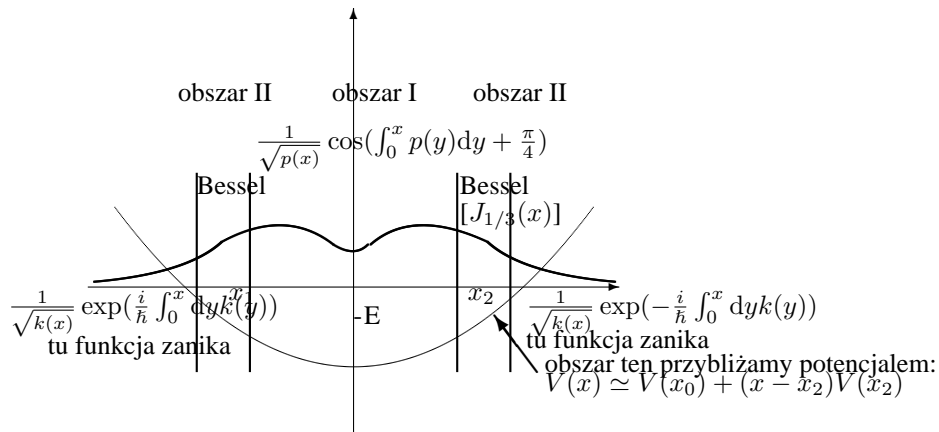
$$\int_{x_1}^{x_2} dx p(x) = (n + \frac{1}{2})\pi\hbar.$$

$$\oint dx p(x) = 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = (n + \frac{1}{2})h.$$

W graficznym ujęciu tego problemu, ruch cząstki można przedstawić w kartezjańskiej przestrzeni (x, p) . Pole powierzchni zamknięte przez krzywą obieganą przez cząstkę jest równe: $\oint dx p(x)$.



14.3 Interpretacja graficzna przybliżenia WKB dla cząstki w potencjale



Formalnie WKB działa tylko dla $n \gg 1$, lecz w praktyce okazuje się, iż przydatne rezultaty otrzymuje się z niego również dla $n \approx 1$.

14.4 Rozpad promieniotwórczy

Chcemy zrozumieć rozpad α . Jądra mają stały czas półrozpadu. Jądro odpycha cząstkę α potencjałem $V = \frac{ZZ'\alpha}{r}$

[Tutaj powinny pojawić się dwa istotne rysunki ilustrujące proces rozpadu. Skoro ich nie ma, znaczy to, że ich jeszcze nie przygotowaliśmy!]

$$\int_{r_1}^{r_2} p(x) dx = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_R^{\frac{ZZ'e^2}{\theta}} \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{\gamma}}\right) - \frac{\mu r R}{\hbar} (\gamma - 1)^{1/2}\right).$$

$$\gamma := \frac{ZZ'e^2}{RE}, \quad R = 10^{-17} \text{ m.}$$

Czas życia \sim tunelowanie $\sim e^{-E}$.

14.5 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

Dla hamiltonianu zależnego od czasu nie ma rozwiązań stacjonarnych równania Schrödingera. Wtedy rozwiązując problemy z zaburzeniem wiemy, że H_0 ma prostą postać, zaś H' zależy od czasu i powoduje przejścia między stanami własnymi. Mamy równanie Schrödingera zależne od czasu:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad \text{gdzie } H = H_0 + H'(t), \quad (164)$$

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} u_n.$$

Różniczkujemy $\psi(t)$ i wstawiamy do (164). Lewa strona równania ma postać:

$$L = \sum_n i\hbar u_n \dot{a}_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} + \underbrace{\sum_n i\hbar u_n a_n \left(-\frac{iE_n}{\hbar}\right) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}}_{u_n a_n E_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}}$$

prawa zaś:

$$P = \sum_n a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} (H_0 + H') u_n = \sum_n a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} (E_n u_n + H' u_n).$$

Przyrównujemy obie strony do siebie i skracamy wyrazy podobne. Zostaje:

$$\sum_n i\hbar u_n \dot{a}_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} = \sum_n a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} H' u_n,$$

Obkładamy stanem $\langle k|$:

$$\begin{aligned} i\hbar u_k \dot{a}_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} &= \sum_n a_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \langle u_k | H' | u_n \rangle, \\ \dot{a}_k &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n e^{i\omega_{kn} t} \langle u_k | H' | u_n \rangle a_n. \end{aligned} \quad (165)$$

Otrzymujemy układ równań dla wszystkich wartości k , gdzie ω_{kn} jest częstością kołową Bohra i oznacza:

$$\omega_{kn} =: \frac{E_k - E_n}{\hbar}.$$

15 Rachunek zaburzeń

15.1 Przypomnienie wraz z kontynuacją materiału z wykładu poprzedniego

Niech:

$$H = H_0 + H', \quad H_0 u_k = E_k u_k.$$

Zaburzenie to powoduje, iż współczynniki a_n zależą od czasu:

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) u_n e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Wstawiając powyższy wzór do równania Schrödingera:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi,$$

otrzymujemy:

$$\dot{a}_k = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k | H' | n \rangle a_n e^{i\omega_{kn} t}.$$

Rozwijamy $a_n(t)$ w szereg zaburzeń:

$$a_n = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots$$

Jak wiadomo z poprzedniego wykładu, mamy:

$$\begin{aligned} \dot{a}_k^{(s+1)} &= \frac{1}{i\hbar} \mathbf{S}_n \langle k|H'|n \rangle a_n^{(s)} e^{i\omega_{kn}t}, \\ a_k^{(0)} &= \langle k|m \rangle = \delta_{km}, \\ \dot{a}_k^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \langle k|H'|m \rangle e^{i\omega_{km}t}, \\ a_k^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle k|H'|m \rangle e^{i\omega_{km}\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (166)$$

15.2 Zaburzenie harmoniczne

Przykładem zaburzenia harmonicznego jest światło lasera “padające” na elektron. Fala $\vec{E}\vec{B}$ ³² jest w tych warunkach znacznie szersza od paczki falowej elektronu, zatem w przybliżeniu ma $\frac{\partial}{\partial x} = 0$, natomiast jej $\frac{\partial}{\partial t}$ jest niezerowa, czyli, inaczej mówiąc, otrzymujemy zaburzenie zmienne w czasie. Przyjmijmy, że zaburzenie jest następującej postaci:

$$\langle k|H'(t)|m \rangle := 2 \sin(\omega t) \langle k|H'|m \rangle, \quad t \in [0, t_0].$$

Wstawiając taką postać do równania (166), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} a_k^{(1)}(t > t_0) &= \frac{1}{i\hbar} \langle k|H'|m \rangle \int_0^t d\tau 2 \sin(\omega\tau) e^{i\omega_{km}\tau} = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle k|H'|m \rangle \left(\frac{e^{i(\omega_{km}+\omega)t_0} - 1}{\omega_{km} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{km}+\omega)t_0} - 1}{\omega_{km} - \omega} \right). \end{aligned}$$

Teraz, dla ustalenia uwagi, założymy, że drugi człon w nawiasie jest mały. Mamy stąd:

$$|a_k^{(1)}(t > t_0)|^2 = \frac{4|\langle k|H'|m \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}(\omega_{km} - \omega)t_0)}{(\omega_{km} - \omega)^2}. \quad (167)$$

Założymy teraz, że E_k w okolicy $E_m + \hbar\omega$ jest duże. Z tego wynika, iż:

$$\begin{aligned} A &= \int dE_k \varrho(E_k) |a_k^{(1)}(t > t_0)|^2 \simeq \varrho(E_k) \Big|_{E_k = \hbar\omega + E_m}, \\ A &= t_0 \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(k) |\langle k|H'|m \rangle|^2, \end{aligned}$$

gdzie A jest prawdopodobieństwem obsadzenia grupy stanów energetycznych wokół pewnego ustalonego stanu. Fermi nazwał to złotą regułą Fermiego numer dwa.

15.3 Przybliżenie adiabatyczne

³² $\vec{E}\vec{B}$ to bardzo przyjemny skrót na wszystkie słowa pochodzące od korzenia “elektromagnetyzm”, bo przecież \mathbf{E} to nie innego jak elektro-, zaś \mathbf{B} to, jak powszechnie wiadomo, magnetyzm. Skrócik ten, wraz z takimi cudzińkami jak \exists (*istnieje*), oraz $p()$ (*prawdopodobieństwo*), znacznie ułatwia mi życie od wielu lat, dlatego też pozwolę sobie go tutaj zastosować. Nie wolno mi? No jasne, iż mi wolno! (*przyp. R.K.*)

³³adiabatycznie \approx wolno

Ten rodzaj przybliżeń stosuje się dla układów, w których hamiltonian zmienia się bardzo powoli w czasie. Wyobraźmy sobie, że mamy oscylator harmoniczny, $\frac{k}{2}x^2$, w którym powoli zmienia się k . Wówczas:

$$H = H(t) : \quad H(t)u_n(t) = E_n(t)u_n(t).$$

Wstawiając

$$\psi(t) = \mathbf{S}_n a_n(t) u_n(t) \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_n(\tau) d\tau\right)$$

do równania Schrödingera ($i\hbar\dot{\psi} = H(t)\psi$), mamy:

$$i\hbar \mathbf{S}_n \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_n(\tau) d\tau\right) \left(\dot{a}_n u_n + a_n \dot{u}_n + a_n u_n \frac{E_n(t)}{i\hbar} \right) = \mathbf{S}_n \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)\right) (a_n H(t) u_n),$$

$$0 = \mathbf{S}_n (\dot{a}_n u_n + a_n \dot{u}_n) \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)\right) = \mathbf{S}_n (\dot{a}_n |n\rangle + a_n |\dot{n}\rangle) \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)\right).$$

Dostawiamy stan końcowy $\langle k|$:

$$0 = \mathbf{S}_n (\dot{a}_n \langle k|n\rangle + a_n \langle k|\dot{n}\rangle) e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)},$$

$$0 = \dot{a}_k e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_k(\tau)} + \mathbf{S}_n a_n \langle k|\dot{n}\rangle e^{\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)}.$$

Ostatecznie mamy:

$$\dot{a}_k = -\mathbf{S}_n a_n \langle k|\dot{n}\rangle \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau (E_n(\tau) - E_k(\tau))\right)$$

Po obustronnym zróżniczkowaniu poniższego równania można obliczyć $\langle k|\dot{n}\rangle$:

$$H(t)u_n(t) = E_n(t)u_n(t),$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} u_n(t) + H(t) \dot{u}_n(t) = \frac{\partial E_n}{\partial t} u_n(t) + E_n \dot{u}_n,$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} |n\rangle + H|\dot{n}\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial t} |n\rangle + E|\dot{n}\rangle, \quad k \neq n.$$

Lewostronnie wymnażamy przez $\langle k|$:

$$\langle k| \frac{\partial H}{\partial t} |n\rangle + \underbrace{\langle k|H|\dot{n}\rangle}_{E_k \langle k|\dot{n}\rangle} = \underbrace{\frac{\partial E_n}{\partial t} \delta_{kn}}_{=0, \text{ bo } k \neq n} + E_n \langle k|\dot{n}\rangle,$$

$$\langle k| \frac{\partial H}{\partial t} |n\rangle = (E_n - E_k) \langle k|\dot{n}\rangle.$$

$$\langle n|n\rangle = 1,$$

$$\langle \dot{n}|n\rangle + \langle n|\dot{n}\rangle = 0,$$

$$\langle n|\dot{n}\rangle + \langle n|\dot{n}\rangle^* = 0,$$

$$\langle n|\dot{n}\rangle = i\alpha(t) \leftarrow \text{musi być czysto urojone.}$$

Uprościmy sobie rachunki sprytnie dobierając fazę. Jest to możliwe, bo fazy funkcji własnych są dowolne w każdej chwili czasu.

$$\tilde{u}_n = u_n e^{i\gamma(t)},$$

$$\langle \tilde{n}|\dot{\tilde{n}}\rangle = 0,$$

$$e^{i\gamma} \langle n| \frac{d}{dt} (e^{i\gamma} |n\rangle) = e^{-i\gamma} \langle n| (i\dot{\gamma} |n\rangle + |\dot{n}\rangle) e^{i\gamma},$$

$$i\dot{\gamma} + \langle n|\dot{n}\rangle = i(\dot{\gamma} + \alpha) = 0,$$

$$\gamma = - \int_0^t \alpha(\tau) d\tau,$$

Dzięki temu znikają dwa minusy:

$$\dot{a}_k = \sum_{n \neq k} a_n \frac{\langle k|\frac{\partial H}{\partial t}|n\rangle}{E_n - E_k} \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t (E_k - E_n) d\tau\right).$$

Dla $t = 0$ weźmy $a_m = \delta_{nm}$, czyli n -ty stan. Wówczas:

$$\dot{a}_k = \frac{1}{E_m - E_k} \langle k|\frac{\partial H}{\partial t}|m\rangle \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t (E_k - E_m) d\tau\right).$$

Człon $\exp(\dots)$ szybko oscyluje, zatem pochodna jest na zmianę dodatnia i ujemna, czyli a_k ani specjalnie nie rośnie, ani nie maleje.

16 Przybliżenie nagłej zmiany, fermiony i bozony

16.1 Rachunek zaburzeń - dalszy ciąg

16.1.1 Przybliżenie adiabaticzne i oscylator harmoniczny

Potencjał dla oscylatora harmonicznego z uwzględnieniem członów zaburzających:

$$V(X) = \underbrace{V(x_0) + \frac{1}{2}V''(X_0)(x - x_0)^2}_{H_0} + \underbrace{V(x) - V(x_0) - \frac{1}{2}V''(X_0)(x - x_0)^2}_{H'}.$$

Ponieważ hamiltonian wolno zmienia się w czasie, dokonujemy przybliżenia adiabaticznego. Bierzymy funkcję falową postaci:

$$\psi = \sum_n a_n u_n e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t E_n(\tau) d\tau},$$

oraz następujący hamiltonian (taki jak dla atomu polonu):

$$H = \begin{cases} H_0 & : t < 0 \\ H_1 & : t > 0 \end{cases}.$$

16.1.2 Nieciągła zmiana wartości H

Rozważając powyższe zagadnienie zakładamy, że potrafimy określić H_0 i H_1 . Wtedy:

$$H_0 u_n = E_n u_n, \quad H_1 v_\mu = E_\mu v_\mu,$$

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad H_1 |\mu\rangle = E_\mu |\mu\rangle,$$

$$\text{dla } t > 0: \psi(t) = \sum_n a_n u_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}},$$

$$\text{dla } t < 0: \psi(t) = \sum_\mu b_\mu v_\mu e^{-\frac{iE_\mu t}{\hbar}}.$$

Funkcja falowa ma być w każdym punkcie przestrzeni ciągła dla $t = 0$, więc: $\sum_n a_n u_n = \sum_\mu b_\mu v_\mu$. W momencie przełączenia hamiltonianu stara funkcja falowa rozkłada się na nową. Stałą b_μ wyrażamy przez a_n , po przemnożeniu i scałkowaniu przez funkcję sprzężoną v_μ^* , otrzymujemy:

$$b_\mu = \sum_n a_n \langle \mu|n\rangle,$$

$$a_n = \delta_{nm} \Leftrightarrow a_n = \begin{cases} 0 & \text{dla } n \neq m \\ 1 & \text{dla } n = m \end{cases} .$$

Gdy układ początkowo jest w stanie m , to $a_n = \langle n|m \rangle$, wówczas $b_\mu = \langle \mu|m \rangle$.

16.1.3 Przybliżenie nagłej zmiany

W drugim przypadku rozważamy taki hamiltonian, że jego zmiana zachodzi w bardzo krótkim czasie.

$$H = \begin{cases} H_0 : & t < 0 \\ H_I : & t \in [0, t_0] \\ H_1 : & t > t_0 \end{cases} .$$

Dla $t \in [0, t_0]$:

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \mathbf{S}_k c_k w_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}, \\ c_k &= \mathbf{S}_k a_n \langle k|n \rangle. \\ \psi(t_0) &= \mathbf{S}_k c_k w_k e^{-\frac{iE_k t_0}{\hbar}} = \|\text{robimy przeskalowanie z } H_I \text{ na } H_1\| = \mathbf{S}_\mu b_\mu v_\mu e^{-\frac{iE_\mu t_0}{\hbar}}, \\ \mathbf{S}_k c_k e^{-\frac{iE_k t_0}{\hbar}} \langle \nu|k \rangle \mathbf{S}_\nu b_\nu e^{-\frac{iE_\nu t}{\hbar}} &= \mathbf{S}_k c_k \langle \nu|k \rangle e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}, \\ b_\nu &= \mathbf{S}_k c_k \langle \nu|k \rangle e^{\frac{i(E_\nu - E_k)t}{\hbar}}, \\ b_\mu &= \mathbf{S}_k \mathbf{S}_n a_n \langle \mu|k \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_\nu)t_0}{\hbar}} \langle k|n \rangle, \\ b_\mu &= \mathbf{S}_n a_n \mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle \underbrace{e^{-\frac{i(E_k - E_\nu)t_0}{\hbar}}}_{=1 - \frac{it_0}{\hbar}(E_k - E_\mu)} \langle k|n \rangle, \\ b_\mu &= \mathbf{S}_n a_n \left[\mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle \langle k|n \rangle - \underbrace{\frac{it_0}{\hbar} \mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle (E_k - E_\mu) \langle k|n \rangle}_{\text{poprawka } \sim t_0} \right], \\ b_\mu &\cong \mathbf{S}_n a_n \langle \mu|n \rangle - \underbrace{i \frac{t_0}{\hbar} \mathbf{S}_n a_n \mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle (E_k - E_\mu) \langle k|n \rangle}_{-i \frac{t_0}{\hbar} \mathbf{S}_n a_n \langle \mu|(H_I - H_1)|n \rangle}, \\ \mathbf{S}_n \underbrace{\langle \mu|k \rangle \langle k|H_I|n \rangle}_{E_k \langle k|n \rangle} &= \mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle E_k \langle k|n \rangle = \langle \mu|H_I|n \rangle = \langle \mu|E_\mu|n \rangle = \mathbf{S}_k \langle \mu|k \rangle E_\mu \langle k|n \rangle. \end{aligned}$$

Przybliżenie nagłej zmiany jest najlepsze gdy wartości t_0 są bardzo małe. Wówczas b_μ wynosi:

$$b_\mu \cong \mathbf{S}_n a_n \langle \mu|1 - \frac{it_0}{\hbar}(H_2 - H_1)|n \rangle.$$

16.2 Problem dwóch ciał

Mechanika kwantowa jest teorią probabilistyczną i deterministyczną (z równania Schrödingera wiemy jak funkcja falowa zmienia się w czasie). Załóżmy, że mamy dwie cząstki ($\psi(\mathbf{r}_1, s_{z1}, \mathbf{r}_2, s_{z2})$). W przypadku, gdy poruszają się niezależnie od siebie, funkcja falowa układu przyjmuje postać:

$$\psi = \psi_1(r, s_{z1})\psi_2(r, s_{z2}),$$

a rozkład gęstości prawdopodobieństwa wygląda następująco:

$$\varrho(r_1, s_{z1}, r_2, s_{z2}) = \varrho(r_1, s_{z1})\varrho(r_2, s_{z2}).$$

Mówimy, że cząstki są identyczne wówczas, gdy nie da się ich odróżnić od siebie i spełniona jest zależność:

$$\varrho(r_1, r_2) = \varrho(r_2, r_1).$$

Zależność tę można spełnić na dwa sposoby:

- symetrycznie³⁴ - $\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1)$,
- antysymetrycznie³⁵ - $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$.

To, czy cząstki są opisywane falami symetrycznymi, czy antysymetrycznymi, zależy od ich wewnętrznego momentu obrotowego - spinu. Bozony mają spin całkowity, natomiast fermiony połowkowy. Jeżeli cząstki są symetryczne, to hamiltonian w odpowiednich zmiennych też musi być symetryczny, np. dla dwóch elektronów hamiltonian ma postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Przypuśćmy, że znaleźliśmy rozwiązanie dla hamiltonianu. Na ogół funkcja ψ nie ma symetrii, ale jeżeli spełnia równanie Schrödingera, to funkcje $\psi(r_1, r_2)$, $\psi(r_2, r_1)$ dają dobre rozwiązanie. Zdefiniujemy funkcję symetryczną i antysymetryczną:

$$\begin{aligned}\psi_{sym}(r_1, r_2) &=: \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(r_1, r_2) + \psi(r_2, r_1)], \\ \psi_{anty}(r_1, r_2) &=: \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(r_1, r_2) - \psi(r_2, r_1)].\end{aligned}$$

Założmy teraz, że każda z cząstek opisywana jest własną funkcją falową: $u_1(r_1)u_2(r_2)$. Wtedy funkcje ψ_{sym} , ψ_{anty} przyjmują postać:

$$\begin{aligned}\psi_{sym} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1(r_1)u_2(r_2) + u_1(r_2)u_2(r_1)), \\ \psi_{anty} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1(r_1)u_2(r_2) - u_1(r_2)u_2(r_1)).\end{aligned}$$

Jeśli $u_1 = u_2 = u$ to:

$$\begin{aligned}\psi_{sym} &= \sqrt{2}(u(r_1)u(r_2)), \\ \psi_{anty} &= 0.\end{aligned}$$

Wniosek: Żadne dwa **fermiony** nie mogą znajdować się w stanie opisanym tą samą funkcją falową. Jest to **Zakaz Pauliego**. Bozony zaś mogą.

17 Bozony i fermiony

17.1 Symetryczność i antysymetryczność

- **Bozony:**

$$\begin{aligned}\varrho(r_1, r_2) &\equiv \varrho(r_2, r_1), \\ \psi(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u(r_1, r_2) + u(r_2, r_1)), \\ \varrho(r_1, r_2) = |\psi|^2 &= \frac{1}{2}|u(r_1, r_2) + u(r_2, r_1)|^2 = 2|u(r_1, r_2)|^2.\end{aligned}$$

Dla bozonów zachodzą korelacje Bosego-Einsteina.

³⁴np. dla bozonów, opisywanych statystyką Bosego-Einsteina.

³⁵np. dla fermionów, opisywanych statystyką Fermiego-Diraca.

• **Fermiony:**

$$\varrho = |\psi|^2 = \frac{1}{2} |u(r_1, r_2) - u(r_2, r_1)|^2.$$

Układy Fermionów nie mają analogów klasycznych.

Każdy z fermionów musi mieć inną funkcję falową.

Postać ściśle antysymetrycznej funkcji falowej jest następująca:

$$\phi(r_1, s_z^{(1)}; r_2, s_z^{(2)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1(r_1, s_z^{(1)})u_2(r_2, s_z^{(2)}) - u_1(r_2, s_z^{(1)})u_2(r_1, s_z^{(2)})).$$

Przypadek 1:

$$u_1(r_1, s_z^{(1)}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 u_1(r_1),$$

$$u_2(r_2, s_z^{(1)}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 u_2(r_2),$$

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 (u_1(r_1)u_2(r_2) - u_2(r_1)u_1(r_2)).$$

Przypadek 2:

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 u(r_1),$$

$$u_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 u(r_2),$$

$$\phi = \frac{u(r_1)u(r_2)}{\sqrt{2}} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \right).$$

$$s_z = 0\hbar \longrightarrow (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle).$$

W danym punkcie mogą być dwa elektrony, ale muszą mieć przeciwne spiny!

Weźmy operator $s_z = s_z^{(1)} + s_z^{(2)}$:

$$s_z^{(1)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_{(1)},$$

$$s_z^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_{(2)},$$

$$s_z^{(1)}\phi = \frac{u(r_1)u(r_2)\hbar}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \left[\left\{ \sigma_z^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(1)} \right\} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(2)} - \left\{ \sigma_z^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(1)} \right\} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(2)} \right],$$

$$s_z^{(1)}\phi = \frac{\hbar u(r_1)u(r_2)}{2\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(2)} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(2)} \right],$$

$$s_z^{(2)}\phi = \frac{\hbar u(r_1)u(r_2)}{2\sqrt{2}} \left[-\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(2)} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_{(1)} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{(2)} \right].$$

Zauważmy, że:

$$s_z^{(1)}\phi + s_z^{(2)}\phi = 0.$$

$$u_{sym}(r_1, r_2) (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2} \quad \text{spin} = 0 \quad (\text{jest to stan singletowy}),$$

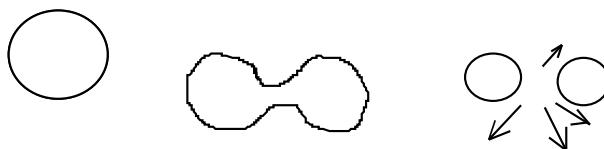
$$u_{anty}(r_1, r_2) \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & \text{spin} = \hbar \\ (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2} & \text{spin} = 0 \quad (\text{jest to stan trypletowy}). \\ |\downarrow\downarrow\rangle & \text{spin} = -\hbar \end{cases}$$

17.2 Izospin

Pomysł: zamiast rozpatrywać istnienie dwóch różnych nukleonów założmy, iż istnieje jeden tylko nukleon, który może za to przyjmować dwa stany: protonu i neutronu. Otrzymujemy operator podobny do spinu - izospin.

$$E_{nucl} \simeq \underbrace{aA}_{\text{objętość}} - \underbrace{bA^{2/3}}_{\text{powierzchnia}} - \underbrace{cZ^2 A^{-1/3}}_{\text{odpychanie}} + (N - Z)^2.$$

Dla silnego odpychania kulombowskiego - model kropelkowy!³⁶ Bombę atomową zbudowano właśnie na bazie modelu kropelkowego.



Model kropelkowy wykorzystuje analogię między jądrem a kroplą cieczy i jest najprostszą wersją modelu silnych korelacji. Podstawą tej analogii są dwa fakty doświadczalne: stała gęstość materii w jądrze, niezależna od jego wielkości, oraz niemal stała wartość energii wiązania jądra w przeliczeniu na jeden nukleon. Wymienione własności jądra są charakterystyczne dla cieczy - gęstość jej jest stała niezależnie od objętości, a także ciepło parowania (będące odpowiednikiem energii wiązania) przeliczone na jednostkę objętości jest stałe.

18 Bozony, fermiony i układ okresowy

18.1 Przypomnienie postulatów mechaniki kwantowej

- Obserwablom możemy przypisać operatory:

$$\Theta(\vec{r}, \vec{p}) \longrightarrow \hat{\Theta}(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}).$$

- Wartość średnią operatora obliczamy następująco:

$$\langle \hat{\Theta} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi.$$

- Jedyne możliwe wartości pomiarów $\hat{\Theta}$:

$$\hat{\Theta} \psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda.$$

- Mechanika kwantowa jest deterministyczna - znając funkcję falową ψ mamy zakodowaną informację o układzie i możemy przewidzieć co będzie się działo za jakiś czas:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi.$$

- Dla cząstek symetrycznych gęstość prawdopodobieństwa $\rho(\mathbf{r})$ też jest symetryczna.

³⁶Zamieszczony tutaj rysunek, tych co cierpią na brak doznań artystycznych w notatkach, może jeszcze bardziej dobić. (*przyp. E.S.*) I o to właśnie chodzi! (*przyp. R.K.*)

18.2 Problem cząstek symetrycznych jeszcze raz

Funkcje falowe mogą być symetryczne i antysymetryczne:

$$\Psi_{sym} \leftrightarrow BOZONY$$

$$\Psi_{anty} \leftrightarrow FERMIONY$$

Problem: Weźmy dwa elektrony, jeden z Księżyca, a drugi z Ziemi. Ich funkcje falowe wcale się nie przekrywają, bo elektrony mają różne położenia:

$$u_Z(r_1, s_{z_1})u_K(r_2, s_{z_2}),$$

Funkcja antysymetryczna przyjmuje postać:

$$u_{anty} = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_Z(r_1, s_{z_1})u_K(r_2, s_{z_2}) - u_Z(r_2, s_{z_2})u_K(r_1, s_{z_1})),$$

$$|u_{anty}|^2 = \frac{1}{2}[|u_Z(r_1, s_{z_1})|^2|u_K(r_2, s_{z_2})|^2 + |u_K(r_1, s_{z_1})|^2|u_Z(r_2, s_{z_2})|^2].$$

Nie ma członów krzyżowych ze względu na fakt nie przekrywania się funkcji.

18.2.1 Jak antysymetryzować funkcje?

Mamy funkcję $u = u_1(x_1)u_2(x_2) \cdots u_n(x_n)$. Obiektem ściśle antysymetrycznym względem permutacji jest wyznacznik³⁷, czyli:³⁸

$$u_{anty} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} u_1(x_1) & u_1(x_2) & \cdots & u_1(x_n) \\ u_2(x_1) & u_2(x_2) & \cdots & u_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_n(x_1) & u_n(x_2) & \cdots & u_n(x_n) \end{pmatrix}.$$

18.2.2 Hamiltonian dla układu n elektronów

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{n=1}^{\infty} (\nabla_n^2) - \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_n|}}_{\text{uwzględniany potencjał}} + \sum_{n=1}^Z \sum_{m=1}^{m=1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_m - r_n|}.$$

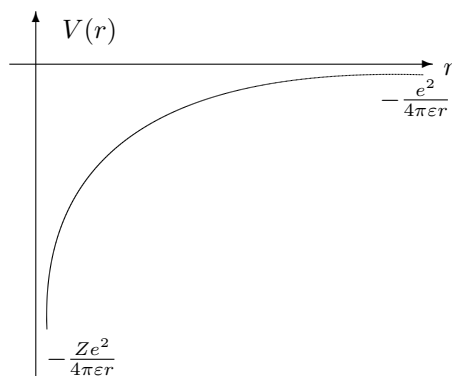
Problem z takim hamiltonianem wcale nie daje się łatwo rozwiązać, ponieważ liczba równań zależy od liczby atomowej Z . Ale bazując na tym co mamy i wiemy, wymyślimy hamiltonian rozwiązywalny:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_n \nabla_n^2 - \sum V_{eff}(r_n) = \sum_n H_n.$$

Każda cząstka ma się poruszać w polu o potencjale efektywnym:

³⁷Bowiem “każde dziecko wie, że wyznacznik macierzy jest antysymetryczną funkcją kolumn i wierszy”, jak mawiał dr Panasiuk. (*przyp. R.K.*)

³⁸Wyznacznik ten zwie się wyznacznikiem Slatera.



Mamy zestaw funkcji $u_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$. Dla stanu podstawowego $n = 1, l = 0$ nie ma degeneracji, a na powłocę umieszczamy dwa elektrony (z uwzględnieniem spinu):

$$u_{100}(r, \tau, \pi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad u_{100}(r, \tau, \pi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{stan } 1s.$$

Dla kolejnych liczb kwantowych powłoki mają następujące oznaczenia:

$$l = 0 \rightarrow s,$$

$$l = 1 \rightarrow p,$$

$$l = 2 \rightarrow d,$$

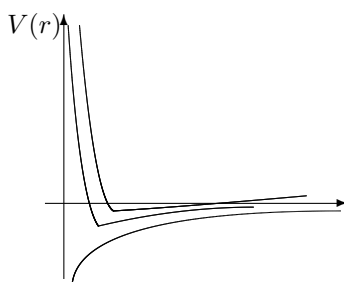
$$l = 3 \rightarrow f,$$

$$l = 4 \rightarrow g.$$

Gdy w potencjale uwzględnimy obsadzenie powłok przez elektrony otrzymamy następujące wyrażenie:

$$V = V_{eff}(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2},$$

z którego widać, że dla coraz to większych wartości l , energia wiązania maleje.



18.3 Układ okresowy pierwiastków

Obsadzenie powłok elektronami:

2 – (1s)

2 – (2s)

6 – (2p)

2 – (3s)

$6 - (3p)$
 $2 - (4s)$
 $10 - (3d)$ } stany te mają porównywalne energie
 $6 - (4p)$

	s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
1s	H _{Z=1}	He _{Z=2}						
2s	Li _{Z=3}	Be _{Z=4}						
2p			B _{Z=5}	C _{Z=6}	N _{Z=7}	O _{Z=8}	F _{Z=9}	Ne _{Z=10}
3s	Na _{Z=11}	Mg _{Z=12}						

18.3.1 Z czego wynika okresowość pierwiastków?

Ułożenie pierwiastków w układzie wynika z wypełnienia powłok elektronami:

Li i H mają ideologicznie bardzo podobną budowę, dodatkowo właściwości chemiczne litu są podobne do właściwości chemicznych sodu.

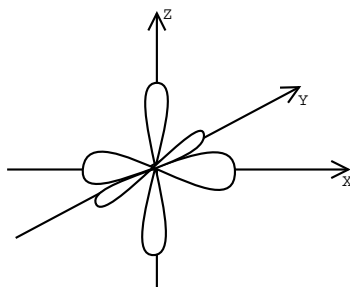
Rozpatrujemy konfigurację elektronową tlenu O_8^{16} : $(1s)^2(2s)^2$, nie obchodzą nas wypełnione powłoki, rozważamy tylko powłokę niezapełnioną $(2p)^4$:

$$u_{21m}(r, \theta, \varphi) = u_{21}(r)Y_{2m}(\theta, \varphi),$$

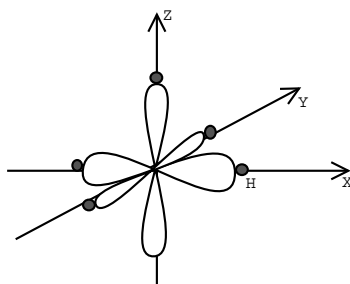
$$Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \Theta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{z}{r},$$

$$Y_{1\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \underbrace{\sin \Theta e^{\pm i\varphi}}_{\sin \Theta (\cos \varphi \pm i \sin \varphi) = \frac{x \pm iy}{r}}.$$

W graficznym przedstawieniu, zamiast używać trzech funkcji: $Y_{10}, Y_{1\pm 1}$ można użyć trzech funkcji niezależnych: $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$. Wtedy stan $2p_{xyz}$ wygląda następująco:



Gdy weźmiemy cząsteczkę wody (H_2O), wodory wraz z tlenem tworzą układ z kątem prostym, układ ten ma bardzo duży moment dipolowy, dzięki czemu woda jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem. Elektrony pochodzące od tlenu i wodoru razem uwspólniają orbitę:



18.4 Model atomu Thomasa-Fermiego

Mamy potencjał $V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|} + V_\rho$, gdzie $V_\rho = V(r) + v_1(r)$ LS. Żeby dobrze rozwiązać ten problem, bierzemy przybliżenie WKB, a funkcję falową brutalnie 'maltretujemy' żeby zanikała na brzegach, przybliżając ją sinusem:

$$u_n(x) = \frac{(\sin(\frac{1}{n} \int_{x_0}^{x_1} dy p_E(y)))}{\sqrt{p_E(x)}},$$

$$\rho^2(x) = \left(\frac{\sin^2(\frac{1}{n} \int_{x_0}^{x_1} dy p_E(y))}{\sqrt{p_E(x)}} \right)^2 = \frac{1}{p_E(x)}.$$

Dalej rozwiązujemy w trzech wymiarach:

$$\pi_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r},$$

$$\rho(r) = \frac{u_{nl}^2}{r^2},$$

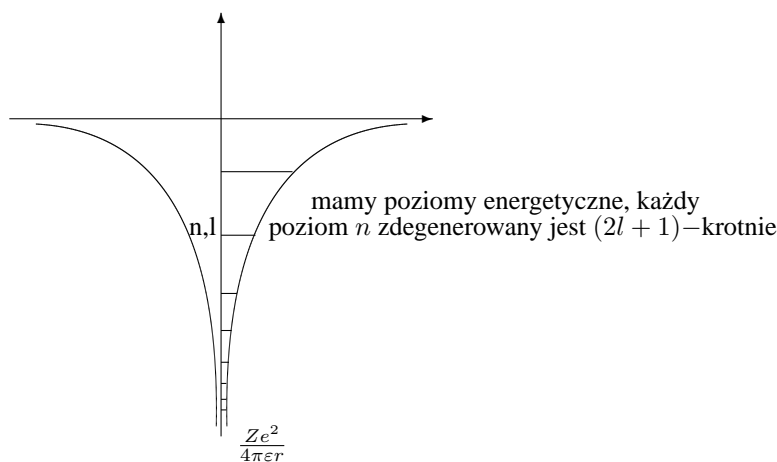
$$\rho(r) = \sqrt{2\mu(E - V(r)) + \frac{\hbar^2(l + 1/2)^2}{2\mu r^2}},$$

$$4\pi \int dr r^2 \rho_{nl}(r) = 1.$$

19 Metoda Hartreego-Focka

Mamy atom wapnia ${}^{44}_{22}\text{Ca}$, gdzie $Z = 22$. Z rozwiązania równania Schrödingera dostajemy równania różniczkowe 66 zmiennych ($22p^+ + 22n + 22e^-$).³⁹ Trzeba znaleźć taki sposób, żeby zagadnienie było rozwiązywalne. Pole od elektronów uśrednia się, tworząc sferycznie symetryczny potencjał efektywny. Z potencjału zaś można wyliczyć funkcję falową u_{nlm} , natomiast elektrony uśrednić. Postępując w ten sposób otrzymamy rozmytą gęstość elektronów, a to jest przydatne przy analizie rozmieszczenia elektronów na poziomach energetycznych.

$$V_{eff}(r) \rightarrow u_{nlm}(r, \tau, \varphi) = u_{nl}(r)Y_{lm}(\tau, \varphi).$$



³⁹problem mało przyjemny do rozwiązania.

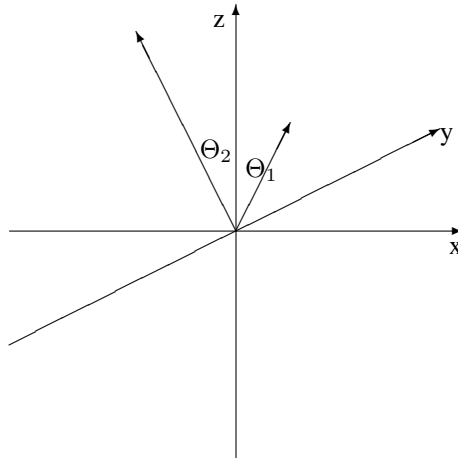
Gęstość prawdopodobieństwa $\varrho_{nlm}(r, \tau, \varphi)$ otrzymuje się: $\varrho_{nlm}^{\text{tot}} = \sum_{n,l,m} \varrho_{nlm}$. Ten sposób zwie się metodą Hartreego. Model ten nie zawsze się sprawdza, bo pomija antysymetryzację (otrzymana w wyniku funkcja falowa nie jest antysymetryczna). Fock jednak wymyślił procedurę antysymetryzacji. Jednak w przypadku dużej liczby elektronów jest on bliski przypadkowi klasycznemu i można stosować przybliżenie WKB.

Rozwiążemy teraz problem ściślej:

$$\varrho_{nl}(r) = \sum_{m=-l}^l |u_{nlm}(r, \Theta, \varphi)|^2 = \underbrace{u_{nl}^2(r)}_{\star} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Theta, \varphi) Y_{lm}(\Theta, \varphi).$$

Przy czym: \star to kawałek, który zależy od dynamiki. Z głębszej analizy harmonik sferycznych wynika:

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\Theta_2, \varphi_2) = P_l(\cos \Theta_{12}).$$



$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Theta, \varphi) Y_{lm}(\Theta, \varphi) = P_l(1) \frac{2l+1}{4\pi}.$$

Oglądamy funkcję tworzącą:

$$T(w, s) = (1 - 2sw + s^2)^{1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w) s^l.$$

$$T(w, 0) = P_0(w) = 1,$$

$$T'(w, 0) = P_1(w).$$

Ten sposób pozwala na policzenie wszystkich wielomianów Legendre'a. Dla $w = 1$:

$$T(1, s) = (1 - s)^{2(-1/2)} = \frac{1}{1-s} = \sum_{l=0}^{\infty} s^l = \sum_l P_l(1) s^l.$$

Z tego wynika, że dla wszystkich wielomianów Legendre'a $P_l(1) = 1$.

$$\varrho_{nl}(r) = u_{nl}^2(r) \frac{2l+1}{4\pi}.$$

$$\tilde{\varrho}_{nl}(r) = \int_{-1}^1 d \cos \Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \varrho_{nl} = 4\pi \varrho_{nl} = (2l+1) u_n l^2(r).$$

Jak normalizować $\tilde{\varrho}_{nl}$? Warunek normalizacji:

$$\int dr r^2 \tilde{\varrho}_{nl}(r) = 2$$

Szukamy $u_{nl}(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 u_{nl}^2) + (V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}) u_{nl} = E_{nl} u_{nl}.$$

Niech $u_{nl} = \frac{a_{nl}(r)}{r}$. Wówczas:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} a_{nl}'' + (V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}) a_{nl} = E_{nl} a_{nl},$$

$$p_{nl}(r) = \left[2\mu(E - V - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}) \right]^{1/2},$$

$$a_{nl}(r) = \frac{1}{\sqrt{p_{nl}(r)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r dr p_{nl}(r) \right).$$

Zastępujemy wyrażenie $l(l+1)$ przez $(l + \frac{1}{2})^2 = z^2$. Wówczas:

$$\sum_{m=-l}^l \varrho_{nl} Y^* Y = \tilde{\varrho}_{nl} \sim \frac{2z}{r^2 \varrho_{nl}(r)},$$

$$\int d^3r \varrho_{nl}(r) = 2 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \varrho_{nl}(r) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{c}{\varrho_{nl} r^2} = 4\pi c \int_0^\infty dr \frac{1}{\varrho_{nl}},$$

$$c = \frac{1}{2\pi \int \frac{dr}{\varrho_{nl}(r)}},$$

$$\tilde{\varrho}_{nl}(r) = 2z \varrho_{nl}(r),$$

Wprowadzamy teraz $R_{nl}(r) := \varrho_{00} + \varrho_{n1} + \varrho_{n2} + \dots$

$$\frac{dR_{nl}}{dn} \cong \tilde{\varrho}_{nl},$$

$$2 \int_{r_0}^{r_2} dr \varrho_{nl}(r) = 2\pi \hbar n = 0.$$

$$\frac{dn}{dE} = -\frac{\frac{\partial F}{\partial E}}{\frac{\partial F}{\partial n}} = \frac{-2 \int \frac{dr}{\varrho_{nl}} (2\mu)^{1/2}}{-2\pi \hbar} = \frac{\mu}{\pi \hbar} \int \frac{dr}{\varrho_{nl}(r)},$$

$$\frac{dR_{nl}(r)}{dE} = \frac{dR}{dn} \frac{dn}{dE} = \frac{m}{2\pi^2 \hbar} \frac{1}{r^2 \varrho_{nl}(r)}.$$

$$R_n(r) = \sum_{l=0}^{l=m} R_{nl}(r) \sim \int dz R_{nl}(r),$$

$$\frac{dR_{nl}}{dE} \sim \int dz \frac{dR_{nl}}{dE},$$

$$R_n \sim \int dz dE \frac{1}{r^2 \varrho_{nl}(r)} \Rightarrow R = \frac{\varrho_{nl}^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = 0,$$

$$R(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2\mu(-V(r)))^{3/2}.$$

Skąd wziąć $V(r)$? $V(r)$ składa się z potencjału jądra i ujednocionego potencjału e^- , który można dostać z równania Laplace'a:

$$\frac{1}{e} \nabla^2 V = 4\pi R.$$

$$-\frac{1}{er^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dR} \right) = \frac{4e^2(-2\mu V)^{3/2}}{2\pi\hbar^3}.$$

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \chi,$$

$$V = b\chi.$$

$$\chi(0) = 1, \quad \chi(\infty) = 0.$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right) \frac{\hbar^2}{meZ^{1/3}} = \frac{0.885a_0}{Z^{1/3}}.$$

Wymiar atomów rośnie proporcjonalnie do $Z^{1/3}$.

20 Obraz Heisenberga, Diraca i Schrödingera

20.1 Przypomnienie

1. Wartość średnia: $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$. Wielkością własną jest kombinacja liniowa wektorów i operatorów.
2. Równanie własne: $\hat{A} | \psi_\lambda \rangle = \lambda | \psi_\lambda \rangle$.
3. Prawdopodobieństwo znalezienia stanu $\varphi = | \varphi \rangle$ w stanie $| \psi \rangle$ jest następujące: $p = | \langle \varphi | \psi \rangle |^2$.

20.2 Obrazy

Obraz Schrödingera: zależne od czasu są wektory (funkcje falowe):

$$\langle a \rangle_{(t)} = \langle \psi_{(t)} | \hat{A} | \psi_{(t)} \rangle. \quad (168)$$

Abstrakcyjne równanie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = \hat{H} | \psi(t) \rangle,$$

$$| \psi(t) \rangle = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(t=0) \rangle, \quad (169)$$

czyli:

$$| \psi(t) \rangle = U(t) | \psi(0) \rangle.$$

Podstawiając równanie (169) do (168) otrzymujemy:

$$\langle a \rangle_{(t)} = \langle e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \psi(0) | A e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(0) \rangle,$$

$$\langle a \rangle_{(t)} = \langle \psi(0) | e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} | \psi(0) \rangle. \quad (170)$$

Jest to uniwersalny wzór w obrazie Heisenberga. Można go zapisać w ogólnej postaci:

$$\langle a \rangle_{(t)} = \langle \psi(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle. \quad (171)$$

$$\hat{A}(t) := e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}.$$

Idea obrazów jest następująca: W obrazie Heisenberga podstawowe są **operatory**, natomiast w obrazie Schrödingera podstawowymi są **funkcje falowe**. Zależne od czasu są zaś właśnie rzeczy podstawowe. Obraz Diraca jest obrazem pośrednim: jest w nim trochę ewolucji czasowej w operatorach, a trochę w funkcji falowej.

20.2.1 Przykład pierwszy: cząstka swobodna

Hamiltonian: $H = \frac{p^2}{2m}$. Rozważmy operatory $\hat{\mathbf{r}}$ oraz $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\hat{\mathbf{r}}(t) = e^{\frac{ip^2}{2m\hbar}t} \hat{\mathbf{r}} e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar}t},$$

$$\hat{\mathbf{p}}(t) = e^{\frac{ip^2}{2m\hbar}t} \hat{\mathbf{p}} e^{-\frac{ip^2}{2m\hbar}t} = \hat{\mathbf{p}}.$$

W obrazie Heisenberga dla cząstki swobodnej \mathbf{p} nie zmienia się w czasie (powtarza to wynik mechaniki klasycznej). Fakt ogólny:

$$[\hat{B}, \hat{H}] = 0 \Rightarrow \hat{B}(t) = \hat{B}.$$

Wynika z tego faktu ogólny wzór:

$$\hat{\mathbf{r}}(t) = \hat{\mathbf{r}}(0) + \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}(0)]t + \dots$$

Ponieważ $\frac{i}{\hbar} [\frac{p^2}{2m}, \mathbf{r}] = \frac{\mathbf{p}}{m}$, to w obrazie Heisenberga mamy ruch swobodny (bowiem wyższe komutatory się zerują):

$$\mathbf{r}(t) = \hat{\mathbf{r}}(0) + \frac{\mathbf{p}}{m}t.$$

Pytanie: jakie równanie spełnia pochodna: $\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = ?$

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{A}(t) - \hat{A}(t)\hat{H}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}(t), \hat{H}].$$

Równanie to jest odpowiednikiem równania Schrödingera.

$$\text{obraz Heisenberga: } \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}(t), \hat{H}],$$

$$\text{obraz Schrödingera: } \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} H|\psi(t)\rangle.$$

Obraz Heisenberga najbliżej łączy kwantowy opis z klasycznym. Ponieważ: $\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}(t), H] = \frac{\mathbf{p}}{m}$, to:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{\mathbf{p}}{m}t + \hat{\mathbf{r}}(0).$$

20.2.2 Przykład drugi: oscylator jednowymiarowy

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2$$

$$\frac{d\hat{x}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}(t), H(t)] = \frac{\hat{p}(t)}{m}$$

$$\frac{d\hat{p}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}(t), H(t)] = -m\omega^2 \hat{x}(t)$$

$$x(t) = \hat{x}(0) \cos(\omega t) + \frac{\hat{p}(0)}{m\omega} \sin(\omega t)$$

$$p(t) = -m\omega \hat{x}(0) \sin(\omega t) + \hat{p}(0) \cos(\omega t)$$

$$x(t) = \frac{1}{2}(\hat{x}(0)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) - \frac{i\hat{p}(0)}{m\omega}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})) =$$

$$= \frac{1}{2}(\hat{x}(0) - \frac{i\hat{p}(0)}{m\omega})e^{i\omega t} + \frac{1}{2}(\hat{x}(0) + \frac{i\hat{p}(0)}{m\omega})e^{-i\omega t} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{a}e^{-i\omega t}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger(t) + \hat{a}(t))$$

$$\frac{d\hat{a}(t)}{dt} = \frac{\hbar\omega}{i\hbar} [a(t), a^\dagger(t)a(t)] = -i\omega \hat{a}(t)$$

$$\frac{d\hat{a}^\dagger(t)}{dt} = i\omega \hat{a}^\dagger(t)$$

20.2.3 Przykład trzeci: oscylator jednowymiarowy z siłą wymuszającą

$$\begin{aligned} \frac{dx(t)}{dt} &= \frac{p(t)}{m} \\ \frac{d\hat{p}(t)}{dt} &= -m\omega^2 x(t)f(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 - xf(t) = H(t) \\ e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt H} &= e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \\ \frac{d}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt H} &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \\ e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^{(t+\Delta t)} dt H(t)} - e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt H(t)} &= e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt H(t)} \end{aligned}$$

21 Jeszcze raz problem oscylatora

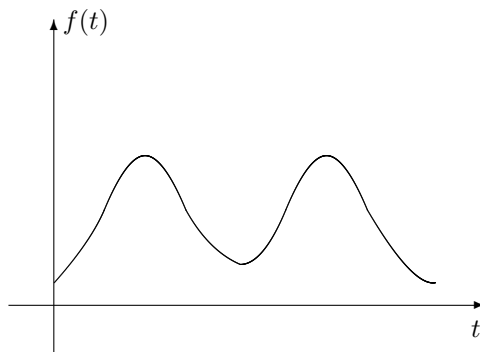
Dany jest oscylator jednowymiarowy, zaburzony siłą zależną od czasu.

Pytanie: Jakie jest prawdopodobieństwo, że układ będzie znajdował się w stanie podstawowym?

Hamiltonian dla układu przybiera postać:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} - q f(t), \quad (172)$$

gdzie wykres siły f w funkcji czasu wygląda następująco:



Rozwiązanie tego zagadnienia jest dość skomplikowane, ponieważ mamy równanie Schrödingera zależne od czasu. Zastanówmy się jak wygląda nasz problem w obrazie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle,$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle.$$

Teraz wyrażamy zmianę stanów w czasie, za pomocą operatora $\hat{A}(t)$:

$$\langle \psi(0) | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \psi(0) \rangle.$$

Operator $\hat{A}(t)$ spełnia równanie ruchu, natomiast \hat{H} nie zależy od czasu:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} - \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{H},^{40}$$

⁴⁰operatory \hat{H} , \hat{A} są nieprzemienne.

$$\frac{d}{dt}\hat{A}(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}(t)].$$

Biorąc teraz operator położenia $\hat{q}(t)$ i pędu $\hat{p}(t)$ i różniczkując otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{q} &= \frac{\hat{p}}{m}, \\ \frac{d}{dt}\hat{p} &= -m\omega^2\hat{q} + \underbrace{f(t)}_*,\end{aligned}$$

gdzie (*) - człon związany z siłą.

Rozwiązanie zagadnienia w obrazie Heisenberga, jest bardzo wygodne, bo rozwiązujemy problem oscylatora bez siły, a dopiero na sam koniec wprowadzamy człon związany z siłą. W kolejnym etapie wprowadzamy operatory kreacji i anihilacji:

$$\begin{aligned}\hat{q} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \\ \hat{p} &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \\ \hat{a}(t) &= \hat{a}(0)e^{-i\omega t}, \\ \hat{a}^\dagger(t) &= \hat{a}^\dagger(0)e^{i\omega t}, \\ \hat{a}(t) &= \hat{a}_{in}(t) + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}}e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t'} f(t')}_{\alpha(t)}.\end{aligned}$$

Dla $t \rightarrow \infty$: $\alpha = e^{i\omega t}\hat{a}_{out}$:

$$\hat{a}_{out} = \hat{a}_{in} - \alpha$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{a} &= -i\omega\hat{a}(t) + \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}}f(t), \\ \frac{d}{dt}\hat{a}^\dagger &= i\omega\hat{a}^\dagger(t) - \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}}f(t).\end{aligned}$$

Wracamy do pytania zadanego na początku paragrafu:

Jakie jest prawdopodobieństwo, że układ będzie znajdował się w stanie podstawowym?

Początkowo $\hat{a}(t=0) = \hat{a}_{in}$,

- $\hat{a}_{in}|0_{in}\rangle = 0$ - stan podstawowy w przeszłości,
- $\hat{a}_{out}|0_{out}\rangle = 0$ - stan podstawowy w przyszłości,
- $\hat{a}_{in}|a_{out}\rangle = \alpha\hat{a}_{out}$ - stan koherentny, stan układu na końcu.

Z definicji stanu koherentnego, prawdopodobieństwo:

$$P = |\langle a_{out}|a_{in}\rangle|^2 = e^{-|\alpha|^2}.$$

Stan początkowy i stan końcowy będzie stanem podstawowym.

22 Stany mieszane

Układy dotychczas rozpatrywane były układami izolowanymi, niezależnymi od otoczenia. Funkcja falowa określająca stan tego układu jest funkcją zależną jedynie od jego współrzędnych. Większość układów jest jednak sprzężona z otoczeniem, np. gaz utrzymywany w stałej temperaturze w naczyniu. Jeżeli przez u oznaczone będą współrzędne układu, a przez t współrzędne otoczenia, to pomimo, że układ jako całość ma dobrze określony hamiltonian i funkcję falową $\psi(u, t)$, to jednak funkcja ta nie jest równa iloczynowi funkcji $\psi_1(u)$ i $\psi_2(t)$. Oznacza to, że układ jest w *stanie mieszanym*. Stan mieszany to zbiór stanów czystych, które wchodzą z różnymi wagami.

Od stanu mieszanego oczekujemy, by wartości występowały z różnymi prawdopodobieństwami: $(p_1, s_1), (p_2, s_2), \dots$ - stany klasyczne: prawdopodobieństwo i stan, $(p_1, \psi_1), (p_2, \psi_2), \dots$ - stany kwantowe: prawdopodobieństwo i funkcja falowa reprezentująca stan.

Weźmy kwantowy przykład układu w stanie mieszanym, jakim jest układ ze spinem:

$$\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle = |\nearrow\rangle.$$

Tu rzut wypadkowego spinu skierowany jest na oś inną niż oś z .

Stan mieszany to zbiór stanów czystych, które wchodzą z różnymi wagami. Średnia wartość operatora \hat{A} w stanie mieszanym określona jest wzorem:

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle_m &= p_1\langle\psi_1|\hat{A}(t)|\psi_1\rangle + p_2\langle\psi_2|\hat{A}(t)|\psi_2\rangle + \dots + p_n\langle\psi_n|\hat{A}(t)|\psi_n\rangle, \\ \langle\hat{A}\rangle_m &= \sum_n p_n\langle\psi_n|\hat{A}(t)|\psi_n\rangle.\end{aligned}$$

Bierzemy najprostszy układ o spinie $s = \frac{1}{2}$. Możliwe są wtedy tylko dwa stany:

$$\begin{aligned}|- \rangle &\longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ |+\rangle &\longrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Obliczamy wartość średnią operatora:

$$\langle\hat{A}\rangle = p_1\langle+|\hat{A}|+\rangle + p_2\langle-|\hat{A}|-\rangle = \text{Tr}\{\hat{A}\varrho\},$$

gdzie:

$$\varrho = p_+|\psi_+\rangle\langle\psi_+| + p_-|\psi_-\rangle\langle\psi_-| = \begin{pmatrix} -i\hbar\frac{d}{d+} & 0 \\ 0 & -i\hbar\frac{d}{d-} \end{pmatrix}.$$

Stany mieszane można opisywać w abstrakcyjny sposób przy pomocy jednego operatora: macierzy gęstości ϱ .⁴¹

Z takiego przedstawienia widać, że stany mieszane można opisywać nie tylko przez funkcje falowe, ale też przez funkcje spinu. Dodatkowo pojawia się możliwość mieszania stanów, ale bez konieczności brania superpozycji funkcji falowych do opisanego układu, co daje następującą macierz gęstości:

$$\begin{aligned}\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= p_1\psi_1(\mathbf{r})\psi_1^*(\mathbf{r}') + p_2\psi_2(\mathbf{r})\psi_2^*(\mathbf{r}') + \dots + p_n\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}'), \\ \langle r \rangle &= \int d^3r r \varrho(r, r')|_{r=r'}, \\ \langle p \rangle &= \int d^3r \frac{\hbar}{i} p \varrho(r, r')|_{r=r'}.\end{aligned}$$

⁴¹Pojawiła się ona po raz pierwszy w pracach Landaua.

23 Rozpraszanie

23.1 Wstęp

Zajmiemy się teraz *rozpraszaniem*, czyli zmianą wektora falowego \mathbf{k} cząstki (np. elektronu) przez potencjał (np. potencjał wytwarzany przez atom). Podstawą naszych rozważań jest równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej, oraz idące za nim założenie, iż energia rozproszonej cząstki nie zmienia się (bowiem zarówno przed, jak i po rozproszeniu musi ona spełniać to samo równanie własne: $H\psi = E\psi$). Zajmując się rozpraszaniem zajmujemy się w istocie cząstką w dwóch stanach: w $x = -\infty$, oraz w $x = +\infty$ (bo tylko wówczas cząstka jest swobodną). Energia rozpatrywanej cząstki wyraża się wzorem:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} > 0. \quad (173)$$

Funkcja falowa cząstki swobodnej to fala płaska: $\frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Wektor \mathbf{k} musi być bardzo duży, by zdolność rozdzielcza rozpraszania była dość duża. Można zapisać następujące równanie:

$$(\text{natężenie wiązki}) = (\text{ilość cząstek na cm}^3) * (\text{prędkość elektronów}),$$

czyli: $I = Pv$. Jeśli określimy \mathcal{N} jako liczbę zliczeń pod danym kątem bryłowym ($d^2\Omega = d(\cos\theta)d\varphi$), to można sformułować następujący wzór:

$$\mathcal{N} = NI\sigma(\Omega)d^2\Omega, \quad (174)$$

gdzie $\sigma(\Omega)$ zwie się *różniczkowym przekrojem czynnym*, zaś I jest proporcjonalne do powierzchni z której wylatują elektrony. *Całkowity przekrój czynny* określony jest (jak łatwo się domyślić) całką z różniczkowego przekroju czynnego:

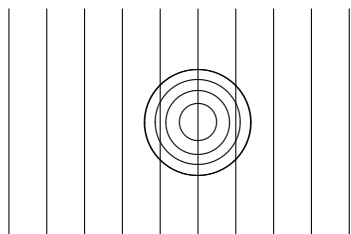
$$\sigma_{tot} = \int d^2\Omega \sigma(\Omega). \quad (175)$$

Jednostką przekroju czynnego jest *barn*.⁴²

$$1\text{barn} = 10^{-24}\text{cm}^2 = 10^{-28}\text{m}^2. \quad (176)$$

23.2 Rozpraszanie: ściślejsze rozważania

Rozważać będziemy asymptotyczne warunki brzegowe, czyli takie, w których cząstka znajduje się w $+\infty$, lub $-\infty$. Schematyczne przedstawienie tej sytuacji znajduje się na zamieszczonym poniżej rysunku. Na rysunku tym nadchodząca fala płaska symbolizowana jest przez linie pionowe, zaś potencjał rozpraszający - przez okręgi.⁴³



Funkcja falowa cząstki rozproszonej (dla $r \rightarrow \infty$) przedstawia się następującym wzorem:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\Omega) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}. \quad (177)$$

⁴²*Barn* w języku angielskim znaczy 'stodoła'. Jest to związane z faktem, iż przekroje czynne wielkości 1 barn są ogromne, 'tak wielkie jak stodoła'.

⁴³Nieprawdaż, iż rysunek ten jest *bardzo* schematyczny? (przyp. R.K.)

Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi.$$

Przechodzimy do współrzędnych sferycznych:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\varphi + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\varphi = E\varphi,$$

co dla $r \rightarrow \infty$:

$$\cong -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\varphi_{nl}(r) = E\varphi_{nl}(r).$$

Podstawiając $\varphi_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r}$, mamy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} = Eu.$$

Rozwiązaniem tego równania jest oczywiście $u = e^{\pm ikr}$, stąd:

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{\left[\sum_{l,m} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)\right]}_{f(\theta, \varphi, \Omega=(\theta, \varphi))} \frac{e^{ikr}}{r},$$

bowiem superpozycja liniowa rozwiązań również jest rozwiązaniem.

Gwoli przypomnienia: prąd prawdopodobieństwa opisuje się wzorem:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*).$$

Dla wiązki wpadającej opisywanej falą $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ mamy prąd $\mathbf{J} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$, zaś dla członu rozproszeniowego (dla $r \rightarrow \infty$), opisywanego falą $f(\Omega)\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}$, mamy prąd: $\mathbf{J}_{rel} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}|f(\Omega)|^2$. Amplitudą rozpraszania jest $f(\Omega)$. Zachodzi zatem:

$$\sigma(\Omega) = |f(\Omega)|^2. \quad (178)$$

23.3 Funkcje Greena

Wiemy już, iż: $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$, $\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(r)$, $H\psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = E\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}$, oraz:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}}^{(+)}(\Omega)\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}.$$

Poniższe dwa wzory należy przyjąć **na wiargę**:

$$\boxed{\Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\delta^3(\mathbf{r})}$$

$$\boxed{(\Delta + k^2)\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} = -4\pi\delta^3(\mathbf{r})}$$

Pomyślmy o polu wytworzonym przez przestrzenny rozkład ładunku. Potencjał całkowity rozbija się na całkę po ładunkach (lokalnych gęstościach):

$$\varphi = \int d^3r' \frac{\varrho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Funkcję Greena definiujemy następująco:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{-m}{2\pi\hbar^3} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (179)$$

Funkcja Greena spełnia równanie:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_r + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_r + k^2)\psi_k^+(\mathbf{r}) = V(r)\psi_k^+(\mathbf{r}) =: F(\mathbf{r}).$$

Jednym z rozwiązań powyższego równania jest:

$$\tilde{\psi} = \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') F(\mathbf{r}')$$

Zatem, ostatecznie:

$$\psi_k^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') F(\mathbf{r}'),$$

gdzie drugi człon równości opisuje kulistą falę rozproszoną dla $r \rightarrow \infty$. W ogólności mamy równanie całkowe:

$$\psi_k^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r') \psi_k^+(\mathbf{r}'). \quad (180)$$

Możemy to równanie przybliżać, obliczając je sekwencyjnie, przez podstawienie kolejno obliczonych $\psi_k^+(r)$:

$$\mathbf{0 \text{ rząd:}} \psi_k^+(r)^{(0)} = e^{ikr}.$$

$$\mathbf{1 \text{ rząd:}} \psi_k^+(r)^{(1)} = e^{ikr} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r') e^{ikr}.$$

Powyższy stopień przybliżenia rozwiązania nazywa się *przybliżeniem Borna* funkcji falowej rozproseniowej.

24 Rozpraszania ciąg dalszy

24.1 Postulaty, na dobry początek

- Operatory tworzymy z obserwabli (wielkości fizycznych, dających się zmierzyć doświadczalnie):

$$\Theta(\vec{r}, \vec{p}) \longrightarrow \hat{\Theta}(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}).$$

- W wartościach bezwzględnych kodujemy prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w danym miejscu:

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \varrho(\mathbf{r}, t),$$

natomiast w fazie, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki o danym pędzie:

$$\psi \varrho(r) e^{i\mathbf{p}\mathbf{o}\mathbf{r}} \longrightarrow \langle p \rangle = \mathbf{p}\mathbf{o}.$$

- Wartość średnią obserwabli zmierzmy na podstawie wzoru:

$$\langle \hat{\Theta} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi.$$

- Jedynymi możliwymi wartościami pomiaru wielkości fizycznych opisanych przez $\hat{\Theta}$ są λ :

$$\hat{\Theta} \psi_\lambda = \lambda \psi_\lambda, \quad \lambda \in \mathbb{R}.$$

- Mechanika kwantowa, jest teorią deterministyczną, znając funkcję falową ψ , mamy informację o zachowaniu układu, teraz i w przyszłości:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi,$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r).$$

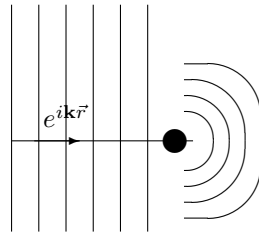
- Mechanika kwantowa daje ściśle i “ładne” rozwiązania, dla prostych symetrycznych zagadnień. Gdy nie ma symetryzacji, problem jest bardziej skomplikowany, stosuje się więc przybliżenia i rachunek zaburzeń.
- Niezależne od czasu równanie:

$$\hat{H}\psi_E = E\psi_E$$

umożliwia wyznaczenie całego spektrum energii - energie ujemne są skwantowane - otrzymujemy spektrum dyskretne, dla energii dodatnich - spektrum ciągłe.

24.2 Rozpraszanie

Mamy biegnącą falę płaską $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, opisaną wektorem falowym \mathbf{k} . Badamy zachowanie tej fali po “przejściu” przez centrum rozproszeniowe.



Szukamy rozwiązania postaci:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+ \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r},$$

$$\underbrace{\sigma(\Theta, \varphi)}_{\Omega} = |f(\Theta, \varphi)|^2.$$

Rozwiązując równanie Schrödingera, z hamiltonianem $H = H_0 + V$, otrzymujemy:

$$(E - H_0)\psi^{(+)} = (V\psi^{(+)})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r')\psi_{\mathbf{k}}^+(r').$$

Obszar całkowania r' w okolicach potencjału:

$$\left. \begin{array}{l} 1. \quad r \sim [m] \\ 2. \quad r' \sim [fm] \end{array} \right\} \Rightarrow r \gg r'.$$

W przybliżeniu Borna:

$$\psi_{BORN}^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(r')e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}$$

Szukamy amplitudy rozproszenia: rozwijamy w szereg $|r| \gg |r'|$:

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = [(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2]^{1/2} = [\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'] = r \left[1 + \frac{\mathbf{r}'^2}{r^2} - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} \right]^{1/2} = 4r \left[1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} \right] = r - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r}.$$

⁴⁴stosujemy wzór: $(1 + \varepsilon)^n = 1 + n\varepsilon$.

Na podstawie powyższego rozwinięcia:

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \simeq \underbrace{\frac{e^{ik\mathbf{r}}}{r}}_{\text{"0" rząd}} \underbrace{e^{ik\left(-\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r}\right)}}_{e^{-ik_{out}\mathbf{r}}}$$

gdzie $\mathbf{k}_{out} = k\frac{\mathbf{r}}{r}$ - wektor, opisujący falę wychodzącą (rozproszoną). Amplituda rozpraszania w przybliżeniu Borna jest proporcjonalna do przestrzennej transformaty Fouriera potencjału rozpraszania.

$$f(\Theta, \psi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-\mathbf{k}_{out}\mathbf{r}'} V(r') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{i\Delta\mathbf{r}'} V(r'),$$

gdzie $\Delta = \mathbf{k} - \mathbf{k}_{out}$ - wektor, określa punkt przekazania pędu.

24.3 Rozpraszanie na sferycznym potencjale

Mamy funkcję kulistą

$$\psi^{(+)}(r, \Theta, \varphi) = \psi(r, \Theta) = \sum Y_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Theta, \varphi);$$

$$\psi(r, \Theta) = \sum_{l=0} \frac{Y_l(\mathbf{r})}{r} P_l(\cos \Theta), \quad Y_{lm} \sim e^{im\varphi}.$$

Wstawiamy do równania Schrödingera i wykonujemy separację:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + (k^2 - u - \frac{l(l+1)}{r^2}) \right] Y_l(r) = 0,$$

$$\text{gdzie } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad u = \frac{2m}{\hbar^2} V.$$

Dla $r \rightarrow 0$: $Y_l(r) \rightarrow r^{l+1}$.

Dla równania postaci:

$$\frac{d^2}{dr^2} Y_l + k^2 Y_l = 0$$

otrzymujemy rozwiązanie oscylujące: $Y_l = A_l \sin(kr + \delta_l)$.

Gdy równanie wygląda następująco:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + (k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}) \right] Y_l(r) = 0,$$

to rozpatrujemy asymptotyczną postać funkcji Bessela $\rightarrow j_l(kr) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{(kr)}$.

Dla wysokich l - funkcja Bessela zabija potencjał i "dłużej" jest zerowa.

Zawsze możliwe jest numeryczne znalezienie $Y_l(r) \rightarrow_{r \rightarrow \infty} A_l \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)$. Znalezienie A_l pozwoli na odtworzenie fali wpadającej i rozproszonej. Rozkładamy falę płaską, na fale cząstkowe:

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \Theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \Theta),$$

$$\begin{aligned} \psi(r, \Theta) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\Theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \Theta) \left[i^l (2l+1) j_l(kr) + f_l \frac{e^{ikr}}{r} \right] = \\ &= \sum_l \underbrace{\left[i^l (2l+1) \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} + f_l \frac{e^{ikr}}{r} \right]}_{(1)} = \end{aligned}$$

(1) - asymptotyczna postać funkcji falowej, dla każdej fali parcjalnej.

$$= \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \Theta) \frac{A_l \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}{r}}_{(2)}.$$

Porównujemy (1) i (2), dla $r \gg 1$:

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \Theta) \left[\frac{e^{ikr}}{r} \left(f_l + \frac{2l+1}{2ik} \right) + \frac{e^{ikr}}{r} (-1)^{l+1} \frac{2l+1}{2ik} \right] = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \Theta) \frac{A_l}{r} \left(\frac{e^{ikr}}{2ir} e^{i(-\frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - \frac{e^{-ikr}}{2ir} e^{i(\frac{l\pi}{2} - \delta_l)} \right),$$

z przyrównania członów przy $\frac{e^{\pm ikr}}{2ir}$, otrzymujemy: A_l :

$$A_l = (i)^l \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l},$$

amplituda rozpraszania rozłożona na fale parcjalne:

$$f_l = \frac{2l+1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1).$$

24.4 Całkowity przekrój czynny

$$\begin{aligned} \sigma_{tot} &= \int_{-1}^1 d \cos \Theta \int_0^{2\pi} d\varphi |f(\Theta, \varphi)|^2 = 2\pi \int_{-1}^1 d \cos \Theta |f(\Theta)|^2 = 2\pi \int_{-1}^1 d \cos \Theta \sum_{l=0}^{\infty} f_l^* P_l(\cos \Theta) \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \Theta) = \\ &= \int_{-1}^1 d \cos \Theta P_l(\cos \Theta) P_l(\cos \Theta) = \delta_{ll} \frac{2}{2l+1}. \end{aligned}$$

Całkowity przekrój czynny:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l \sin^2 \delta_l (2l+1) = \sum_l \sigma_l^{tot},$$

przy czym danej fali parcjalnej:

$$\sigma_l^{tot} < \frac{4\pi}{k^2} (2l+1).$$

Zastosowanie powyższego formalizmu:

$$\left. \begin{aligned} P_0(\cos \Theta) &= 1 \\ P_1(\cos \Theta) &= \cos \Theta \end{aligned} \right\} \Rightarrow 2 \text{ pierwsze wielomiany Legendre'a.}$$

$$f_0 \neq 0, \quad f(\Theta) = \text{const.}$$

Dla niskich energii rozpraszanie jest izotropowe - pod każdym kątem, liczba rozpraszanych cząstek jest taka sama. Amplituda rozproszenia, w układzie sferycznym:

$$f(\Theta, \varphi) = f(\Theta),$$

$$f(\Theta) = \sum_l f_l P_l(\cos \Theta).$$

25 Kwantyzacja układu złożonego z \mathcal{N} oscylatorów

25.1 Wstęp

Wyobraźmy sobie układ \mathcal{N} mas m połączonych sprężynkami w kółeczko. Prowadzimy arytmetykę modulo \mathcal{N} , czyli $n \in 0, 1, \dots, \mathcal{N} - 1$, zaś $n = \mathcal{N}$ to to samo, co $n = 0$.⁴⁵ Hamiltonian dla takiego układu wyraża się następująco:

$$H = \sum_{n=0}^{\mathcal{N}-1} \left(\frac{p_n^2}{2m} + \frac{k}{2} (x_{n+1} - x_n)^2 \right).$$

Hamiltonian dla układów rzeczywistych jest bardziej skomplikowany:

$$H_{\text{real}} = \sum_{n_x n_y n_z} \left(\frac{p_{n_x n_y n_z}^2}{2m} + V(x_{n_x+1} - x_{n_x}) + V(x_{n_x n_y n_z} - \dots) + V(\dots) \right).$$

Minimum potencjału zachodzi dla kryształu spoczywającego (tzn. dla jego drgań równych zero).

25.2 Skończona transformata Fouriera

Będziemy poszukiwać rozwiązań równania opisujuącego kryształ w postaci skończonej transformaty Fouriera. Weźmy dowolną funkcję f_n :

$$\tilde{f}_k = \sum_{n=0}^{\mathcal{N}-1} \exp\left(\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} nk\right) f_n.$$

Znamy rozwiązanie \mathcal{N} równań różniczkowych:

$$f_n = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=0}^{\mathcal{N}-1} \exp\left(-\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} nk\right) \tilde{f}_k.$$

Dla skończonej transformaty Fouriera:

$$\sum_{n=0}^{\mathcal{N}-1} z^n = \frac{z^{\mathcal{N}} - 1}{z - 1}.$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\mathcal{N}-1} \underbrace{p_n^2}_{p_n^* p_n} &= \sum_n \left(\sum_k \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} nk\right) \tilde{f}_k \right) \left(\sum_{\tilde{k}} \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} \tilde{k} n\right) \tilde{f}_{\tilde{k}} \right) = \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{k, \tilde{k}} f_k^* \tilde{f}_{\tilde{k}} \sum_n \underbrace{\exp\left(\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} n(k - \tilde{k})\right)}_{\left(\exp\left(\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} (k - \tilde{k})\right)\right)^n} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{n=0}^{\mathcal{N}-1} |\tilde{p}_k|^2. \\ &\left\{ \begin{array}{l} = \mathcal{N} : k \neq \tilde{k} \\ = 0 : k = \tilde{k} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Teraz:

$$\begin{aligned} x_{n+1} - x_n &=: y_n. \\ \sum_n y_n^2 &\rightarrow \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=0}^{\mathcal{N}-1} |\tilde{y}_k|^2. \\ y_n = x_{n+1} - x_n &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k e^{2\pi i(n+1)k} \tilde{x}_k - \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k e^{\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} nk} \tilde{x}_k = \end{aligned}$$

⁴⁵Właściwie łatwiej byłoby to zrozumieć z rysunku, lecz niestety, brak mi na to czasu dziś, wybaczcie... (przyp. R.K.)

$$= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k e^{\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} nk} (e^{\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} k} - 1) \tilde{x}_k.$$

$$\text{uwaga: } e^{2\pi i \frac{k}{\mathcal{N}}} = 1 + \frac{2\pi i k}{\mathcal{N}} + \dots$$

W ten sposób odtworzyliśmy własności transformaty Fouriera.

$$e^{\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} k} - 1 = e^{\frac{i\pi k}{\mathcal{N}}} (e^{\frac{i\pi k}{\mathcal{N}}} - e^{-\frac{i\pi k}{\mathcal{N}}}) = e^{\frac{i\pi k}{\mathcal{N}}} 2i \sin\left(\frac{\pi k}{\mathcal{N}}\right).$$

$$|e^{\frac{2\pi i}{\mathcal{N}} k} - 1|^2 = 4 \sin^2\left(\frac{\pi k}{\mathcal{N}}\right).$$

Ostatecznie hamiltonian dla układu wyraża się następująco:

$$H = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=0}^{\mathcal{N}-1} \left(\frac{|\tilde{p}_k|^2}{2m} + 2m\omega^2 \sin^2\left(\frac{\pi k}{\mathcal{N}}\right) |\tilde{x}_k|^2 \right) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_k \Omega_k (A_k^\dagger A_k + \frac{1}{2}). \quad (181)$$

Dźwięk w kryształach chodzi w paczkach - jest skwantowany. Skwantowaliśmy zatem pole dźwiękowe. Jego kwanty to *fony*.

26 Podsumowanie wykładu “Mechanika kwantowa”

Jedynym kryterium poprawności teorii jest zgodność z doświadczeniem. Nasze zmysły są przystosowane do mezo-, nie zaś mikroświata. Dziury w całym są źródłem postępu. Wciąż się ich szuka, lecz mechanika kwantowa - opisująca mikroświat sprzecznie z naszymi intuicjami - wciąż się dobrze (nadmierzająco dobrze) trzyma. Przepis kuchenny na otrzymanie mechaniki kwantowej: bierzemy wielkość fizyczną, zapisaną w języku położeń i pędów: $\Theta(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ i przypisujemy jej operator kwantowy $\hat{\Theta}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla)$, działający na funkcję falową ψ , która niesie całą informację o układzie: $\psi(\mathbf{r}, t)$. ψ koduje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym punkcie (\mathbf{r}, t) : $|\psi|^2 = \varrho(\mathbf{r}, t)$. Funkcja falowa przedstawia nasz stan wiedzy o układzie **po idealnym pomiarze**. Wartość średnia otrzymana w pomiarze to $\langle \hat{\Theta} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{\Theta} \psi$. Rzadko daje się wzbudzić układ do pewnego określonego stanu - raczej do kilku stanów z pewnym prawdopodobieństwem. Opisuje to macierz gęstości ϱ . Operatory opisujące wielkości fizyczne muszą być hermitowskie. Spełniają one równanie (twierdzenie spektralne): $\hat{\Theta}\varphi_\lambda = \lambda\varphi_\lambda$, gdzie $\lambda \in \mathbf{R}$ to wartość wielkości, jaką możemy zmierzyć, zaś φ_λ to funkcja stanu układu w momencie pomiaru. λ to jedyne możliwe wartości, które można otrzymać w wyniku pomiaru $\hat{\Theta}$. ψ to tylko nasza wiedza o układzie, nie zaś obiekt istniejący rzeczywiście.⁴⁶ Twierdzenie spektralne mówi, iż wartości własne są dwóch rodzajów – dyskretne, bądź ciągłe. Dla spektrum dyskretnego (dla hamiltonianu: $E_n < 0$) funkcje własne należą do zbioru funkcji całkowalnych z kwadratem: $\varphi_n \in \mathcal{L}^2(\mathbf{R}^2)$. Dla ciągłego spektrum funkcje własne są anormalne⁴⁷, nie należą do $\mathcal{L}^2(\mathbf{R}^2)$. Są one normalizowalne dopiero na gruncie dystrybucji - do delty Diraca. Wówczas ψ_E^\pm : $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Ewolucja czasowa funkcji falowej dana jest równaniem Schrödingera: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$. Jest to równanie różniczkowe cząstkowe. Jedyną znaną ścisłą metodą rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych jest separacja zmiennych. Gdy nie da się równań w ten sposób rozwiązać, to dokonujemy rachunku zaburzeń, czyli rozdzielania hamiltonianu na część dużą (o rozwiązaniu znanym) i część małą - zaburzenie. W mechanice kwantowej, tak jak i w klasycznej, obowiązuje Twierdzenie Noether. Dla $\psi(\mathbf{r}, t)$, przy potencjale $V : \frac{\partial V}{\partial t} = 0$ można dokonać separacji:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\varphi_E(\mathbf{r}) = e^{-iEt/\hbar}\varphi_E(\mathbf{r}).$$

$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_{E_n}(\mathbf{r})$ jest najogólniejszym rozwiązaniem równania Schrödingera dla potencjału niezależnego od czasu. Dla $t = 0$:

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \varphi_0(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi_{E_n}(\mathbf{r}),$$

$$c_n = \langle \varphi_{E_n} | \varphi_0 \rangle = \int d^3r \varphi_0(\mathbf{r}) \varphi_{E_n}^*(\mathbf{r}).$$

⁴⁶David Bohm istotnie z tym polemizuje - patrz “Quantum Mechanics”, “Ukryty porządek”, oraz prace nt. teorii parametrów ukrytych. (przyp. R.K.)

⁴⁷czyli po prostu nienormalne. (przyp. R.K.)

Kolejna część twierdzenia spektralnego: wektory własne stanowią bazę w przestrzeni Hilberta, czyli każdy stan daje się przedstawić jako kombinacja liniowa stanów (wektorów) własnych. Operatory momentu pędu nie komutują ze sobą. Problem atomu wodoru jest jednym z nielicznych problemów, które w mechanice kwantowej dają się ściśle rozwiązać. Dla elektronu w atomie wodoru otrzymaliśmy następujące funkcje własne operatora energii:

$$\psi_E(r, \theta, \varphi) = \psi_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Otrzymane przy okazji harmoniki kuliste Y_{lm} są funkcjami własnymi operatora momentu pędu:

$$\begin{aligned} L^2 Y_{lm} &= \hbar l(l+1) Y_{lm} & l &= 0, 1, \dots \\ \hat{L}_z Y_{lm} &= \hbar m Y_{lm} & m &= -l, \dots, l \end{aligned}$$

Są to jawne rozwiązania dla atomu wodoru, czyli dla potencjału $V(r) = \alpha \frac{1}{r}$. Aby znaleźć funkcję falową dla której dwie obserwabla mają dokładne wartości w tym samym pomiarze, musi być spełniony warunek komutacji (równego zera komutatora operatorów reprezentujących te obserwabla): $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Z faktu $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ wynika zasada nieoznaczoności Heisenberga: $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, opisująca relację pomiędzy pędem a położeniem. Jedynym obliczeniowym wglądem w skomplikowaną rzeczywistość jest rachunek zaburzeń. Cząstki elementarne mikroświata mają masę oraz spin, czyli wewnętrzny moment obrotowy. Cząstki mogą posiadać wewnętrzny moment pędu, zatem jakimś operatorem trzeba go reprezentować. Cząstki ze spinem mogą mieć kwantową liczbę spinową $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$. Cząstki o spinie całkowitym zwiemy *bozonami*. Funkcja falowa dla bozonów musi być symetryczna: ψ_{sym} . Spin ułamkowy mają zaś *fermiony*. Ich funkcja falowa jest $\psi_{antysym}$. Zachodzi zakaz Pauliego: żadne dwa fermiony nie mogą mieć tej samej funkcji falowej.

26.1 Jako rzecz Feynman

Według Feynmana (w oparciu o książki Diraca) mechanika kwantowa dotyczy *propagatora*: $U(x_B, t_B, x_A, t_A)$. Prawdopodobieństwo określa się oczywiście przez $|U|^2$. Jaka jest amplituda prawdopodobieństwa tego, że cząstka znajdzie się ze stanu (x_A, t_A) w stanie (x_B, t_B) ? Feynman rzecze:

$$U(x_B, t_B, x_A, t_A) = \int_{(x_A, t_A)}^{(x_B, t_B)} \mathcal{D}[x(t)] e^{\frac{i}{\hbar} \int_a^b dt L(\dot{x}(t), x(t))}.$$

Cząstka może się poruszać po *wszystkich* drogach - zatem trzeba po nich przecałkować. Całki po drogach wymyślone były do opisu ruchów Browna. Teoria tych całek jest bardzo trudna, więc to, co się udało policzyć, to tylko całka z gaussa razy wielomian. Feynman udowodnił, że jego opis jest równoważny z "klasyczną" mechaniką kwantową.

26.2 Od kronikarzy


To już ostatnia strona notatek z wykładu. W tym miejscu chcielibyśmy postawić $\backslash\text{end}\{\text{document}\}$, co też za chwilę uczynimy. Jednak przedtem chcemy przeprosić za wszelakie błędy, ewentualnie znajdujące się w tych notatkach (a zwłaszcza za daleką nieidealność rysunków, jednakowoż wykonanie ich w sposób zadowalający pochłania ogromne ilości czasu rzeczywistego, zaś my funkcjonujemy wyłącznie w urojonym). Wynikają one z powodu $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ owania o 2 w nocy, kiedy to pojęcie błędu, a w ogólności egzystencji jako takiej, staje się wysoce niertywialne, nawet w drugim rzędzie rachunku zaburzeń (emocjonalnych). Przepraszamy. I jednocześnie życzymy wszystkim

Szcześliwego kwantowania!

26.3 Appendix

Oto bonusowy rysunek p. Anny Kauch wyjaśniający niejedne zawiłości problemu normalizacji wektora stanu w rachunku zaburzeń.

 Załozmy, że ten wektor to stan niezaburzony.

 Ten wektor, to jest stan po dodaniu poprawki w I rzędzie rachunku zaburzeń; trochę w innym kierunku niż ten niezaburzony.

Szukamy właśnie tego "wektora poprawionego". Możemy go otrzymać dodając do stanu niezaburzonego poprawkę, czyli mały wektor, na różne sposoby:



(pierwszy z prawej)



Ten niebieski rysunek odpowiada właśnie poprawce ortogonalnej do stanu. Czym różnią się rysunki? Długością wektora stanu niezaburzonego. Jeżeli zakładamy, że stan niezaburzony był unormowany, to ten poprawiony unormowany już nie będzie, ale poprawka do normy jest już wyższego rzędu dla poprawki do stanu ortogonalnej do stanu niezaburzonego. (można to łatwo udowodnić). Możemy też chcieć, żeby stan poprawiony był też unormowany. Wtedy zamiast ortogonalności poprawki, dostajemy warunek, że norma stanu poprawionego ma być 1, co odpowiada rysunkowi:

