Wstęp do teorii kwantów

Jan Chwedeńczuk

Na podstawie: moja głowa & AD+RDD & Sakurai

Spis treści

Rozdział 1

Rys historyczny

Narodziny mehcaniki kwantowej — od zauważenia "rys" na gmachu zbudowanym z klasycznych teorii, po końcem sformułowanie równania Schrödingera i nadanie mu interpretacji — to złożony proces rozłożony na wiele lat. Jednym z najważniejszych przykładów jest promieniowanie ciała doskonale czarnego, czyli (na przykład) sześciennego pudełka, którego ścianki są w równowadze termicznej (mają ustaloną temperaturę) i są "doskonale czarne", czyli pochłaniają całe padające na nie promieniowanie.

1.1 Ciało doskonale czarne i stała Plancka

Klasyczny (czyli wywodzący się z równań Maxwella) opis tego zjawiska, w szczególności ilość energii, którą wypromieniowuje taki obiekt, prowadzi do niefyzycznych wyników — im większa częstość światła, tym więcej energii, zatem całkowita ilość energii, rozumiana jako całka po gęstości energii, jest nieskończona. Zjawisko to, czyli "katastrofa w ultrafiolecie", było jednym z istotnych signałów, że klasyczny opis świata jest niekompletny.

Max Planck zaproponował, by do opsiu tego układu wprowadzić pojęcie *fotonu*, czyli niepodzielnej cząstki światła. W odróżnieniu od klasycznej elektromagnetyki, w ramach której energia $\mathcal{E}$ pola elektromagnetycznego zależy od jego natężenia

$$\mathcal{E} \propto \int d^3r \left(|\vec{E}(\vec{r},t)|^2 + |\vec{H}(\vec{r},t)|^2 \right), \tag{1.1}$$

Planck zapostulował, by przyjąć, że energia pojedynczego fotonu jest proporcjonalna do jego częstości, czyli

$$\mathcal{E}_\omega = h\nu = h\frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega, \tag{1.2}$$

gdzie współczynnik propocjonalności h nazywamy "stałą Plancka", zaś $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ "zredukowaną stałą Plancka". Jest to pierwszy omawiany przez nas przykład na "skwantowanie" wielkości fizycznej, czyli na wymuszenie, by składała się z porcji, a nie była wielkością ciągłą. Wprowadzenie tego postulatu okazuje się "ratować" ciało doskonale czarne. Katastrofa w ultrafiolecie już nam nie grozi, energia układu jest skończona i — co najważniejsze — rozkład spektralny energii jest zgodny z obserwacjami. Waunkiem jest dobranie wartości stałej Plancka (od tej pory określać tak będziemy $\hbar$), tak by krzywa doświadczalna pokrywała się z tą wysnutą z rozważań Plancka. Daje to, w przybliżeniu, niezwykle

małą wartość

$$\hbar \simeq 1.055 \times 10^{-34} J \cdot s. \tag{1.3}$$

Widać, że $\hbar$ ma wymiar momentu pędu [co jest oczywiste już na poziomie równania (1.2)]. Porównując wartość stałej Plancka z momentem pędu, na przykład ważacej 1 μg cząstki poruszającej się po okręgu o promieniu 1 μm z prędkością kątową 1 Hz, otrzymujemy, że $\hbar$ jest jeszcze około 16 rzędów wielkości mniejsza. Jeżeli jest tak (a będziemy to argumentować w kolejnych rozdziałach), że $\hbar$ zadaje w jakimś sensie skalę zjawisk kwantowych, nic dziwnego, że tak długo zajęło odkrycie tak subtelnych efektów.

1.2 Od atomu wodoru do równania Schrödingera

Od postulatu Plancka (1.2) do w pełni sformułowanej mechaniki kwantowej daleka droga. Kluczowe znaczenie w tym procesie miało zagadnienie stabilności atomów. Od czasów doświadczeń Rutherforda wiadomo było, że atomy mają strukturę planetarną — w środku atomowego "układu słonecznego" znajduje się masywne, dodatnio naładowane jądro atomowe, zaś elektrony "krążą" po orbitach[1].

Planetarny model atomów ma jedną fundamentalną wadę — jest jawnie sprzeczny z pewnymi danymi doświadczalnymi. Mianowicie, elektrodynamika klasyczna przewiduje, że każdy obiekt obdażony ładunkiem, a poruszający się ruchem innym niż jednostajnym prostoliniowym, emituje promieniowanie elektromagnetyczne, a zatem traci energię. W konsekwencji, wszystkie atomy powinny być niestabilne, gdyż orbity, po których krążą elektrony powinny z czasem się zacieśniać, skutkując tym, że cząstki te spadałyby ruchem spiralnym na jądro atomowe. Co więcej, skale czasowe, na których takie zjawiska by zachodziły, są "astronomicznie" krótkie. Dochodzimy zatem do sprzeczności: żadna materia we Wszechświecie nie może być stabilna, a taki świat, jaki znamy, nie może istnieć.

1.2.1 Model Bohra atomu wodoru

Na pomoc przyszedł Niels Bohr, który zaproponował, by "uwięzić" elektrony na orbitach kołowych, na których wartość wektora ich momentu pędu jest całkowitą wielokrotnością pewnej stałej. Jedynym znanym kandydatem na taką wielkość była stała Plancka, stąd postulat Bohra przybrał postać:

$$L = m_e v r = n\hbar, \quad n \in \mathbb{N}. \tag{1.4}$$

Porównując siłę odśrodkową oraz przyciąganie Coulomba, otrzymujemy, że dla atomu wodoru zachodzą następujące wyrażenia dla promienia r_n oraz energii E_n

$$r_n = \frac{\hbar^2}{ke^2 m_e} n^2, \quad E_n = -\frac{ke^2}{2}\frac{1}{r_n}. \tag{1.5}$$

Zatem energia skaluje się odwrotnie do kwadratu *głównej liczby kwantowej*, a jej najmniejsza wartość, zwana "energią Rydberga", wynosi [przyjmując wartość stałej Plancka z równania (1.3)]

$$E_1 \equiv \mathrm{Ry} = -13.6\,\mathrm{eV}. \tag{1.6}$$

Model Bohra jest w bardzo sporym stopniu zgodny z danymi doświadczalnymi. Stosując następującą interpretację: przeskok elektronu z jednej powłoki do drugiej, czyli zmiania n na m w równaniu (1.5),

[1] O konieczności postawienia tego drugiego cudzysłówu dowiemy się *a posteriori*, to znaczy gdy nauczymy się kwantowego opisu układów atomowych.

związany jest z emisją bądź absorpcją porcji światła, otrzymujemy, że energia fotonu wynosi

$$\hbar\omega = E_n - E_m = \mathrm{Ry}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right). \tag{1.7}$$

Badając widmo wypromieniowanego przez atom wodoru światła można zaobserwować zbiór "linii widmowych", których położenia przewiduje powyższe równanie. Wyrażenia (1.5) to drugi, po (1.2), przykład na kwantowanie wielkości fizycznych. To, co zaskakujące, to że ponownie pojawia się tu stała Plancka, mimo że zagadnienie jest diametralnie inne od rozważanego wcześniej promieniowania ciała doskonale czarnego.

Postulat de Broglie'a

W kolejnych latach badacze próbowali, początkowo bezskutecznie, rozwikłać zagadkę modelu Bohra — jakie mianowicie prawo fizyczne stoi za tym modelem? Póki co, był on konsekwencją wyjętego z kapelusza postulatu (1.4), bez żadnego głębszego uzasadnienia. Częściową odpowiedź na to pytanie zaproponował w ramach swojej pracy doktorskiej Louis de Broglie: załóżmy, że tak jak fotonom można przypisać długość fali i opisywać promieniowanie elektromagnetyczne w ramach klasycznych równań Maxwella, tak można i cząstkom masywnym. W przypadku fotonów pierszych mówimy o wektorze falowym $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, zaś pęd fotonu wyraża się przez związek $p = c \cdot k$.

Może analogicznie można napisać dla elektronu:

$$p_e = m_e v = const \cdot k \ ? \tag{1.8}$$

Wektor falowy k związany byłby z długością fali materii λ. zaś stała proporcjonalności znów ma wymiar momentu pędu, czy stałej Plancka. Postulujemy zatem, za de Broglie'em:

$$p_e = \hbar k = \hbar\frac{2\pi}{\lambda}. \tag{1.9}$$

Korzystając z równania (1.4) oraz z wyrażenia na promień r_n, otrzymujemy, że elektrony znajdują się na orbitach, dla których zachodzi

$$\lambda_n = 2\pi a_0 n, \tag{1.10}$$

gdzie $a_0 = r_1 \simeq 0.5 \times 10^{-10}$ m nazywamy promieniem Bohra. Zatem warunek kwantowania momentu pędu odpowiada rezonansowemu warunkowi, przypominającemu na przykład zagadnienie drgającej struny przymocowanej na końcach: na orbicie musi się mieścić całkowita wielokrotność pewnej stałej.

Spostrzeżenie to stawia dotychczasowe obserwacje w zupełnie nowym świetle. Czyżby elektrony były falami? Co miałoby to znaczyć? I wreszcie: czy istnieje równanie falowe, które je opisuje?

1.3 Równanie falowe: Maxwell vs. Schrödinger

Zanim przejdziemy do zapostulowania równania Schrödingera dla cząstki masywnej, wróćmy do świata klasycznego i przypomnijmy komplet równań Maxwella w próżni:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \tag{1.11a}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{1.11b}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{1.11c}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \tag{1.11d}$$

gdzie $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$, $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E}$ oraz $\mu_0\epsilon_0 = c^{-2}$. Ze związków tych można wywieść równanie falowe poprzez przemnożenie wektorowo przez ∇ równania (1.11a), czyli przez policzenie stronami rotacji tego równania, otrzymując

$$\nabla^2\mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \tag{1.12}$$

Jest to równanie falowe dla pola elektrycznego. Wyprowadzając je skorzystaliśmy ze związku $\nabla \times (\nabla\times\mathbf{A}) = \nabla(\nabla\cdot\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A}$, gdzie $\mathbf{A}$ jest dowolnym, dwókrotnie różniczkowalnym polem wektorowym. Rozwiązanie tego równania jest postaci

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e_k}\mathcal{E}_\mathbf{k} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_k t)}, \tag{1.13}$$

gdzie $\mathbf{e_k}$ jest jednostkowym wektorem polaryzacji, spełniającym $\mathbf{e_k}\cdot\mathbf{k} = 0$, zaś $\mathcal{E}_\mathbf{k}$ jest amplitudą pola elektrycznego. By spełnione było równanie (1.12), związek dyspersyjny łączący częstotliwość ω_k z długością wektora falowego $k = |\mathbf{k}|$ dla swobodnego pola jest postaci $\omega_k = kc$, a zatem [korzystając z równania (1.2)]

$$E_k = \hbar\omega_k = \hbar kc. \tag{1.14}$$

Prędkość grupowa zdefiniowana jako pochodna częstości po wektorze falowym, wynosi w tym przypadku po prostu c. Jeżeli, podążając za propozycją de Broglie'a, przypiszemy elektronowi (i innym cząstkom masywnym) długość fali λ, to związek dyspersyjny dla zagadnienia swobodnego powinien mieć postać

$$E_k = \hbar\omega_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \quad \longrightarrow \quad \omega_k = \frac{\hbar}{2m}k^2. \tag{1.15}$$

Prędkość grupowa wynosi zatem

$$v_g = \frac{\partial\omega_k}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = \frac{2\pi}{\lambda m}. \tag{1.16}$$

Jest to zatem związek bardziej złożony niż dla swobodnego pola elektrycznego.

Schrödinger, referując wyniki de Broglie'a na jednym z seminariów, zapytany został o rzecz następującą: skoro związek dyspersyjny dla pola elektrycznego jest konsekwencją równania falowego (1.12), to czy można zaproponować analogiczne równanie dla "fali materii"? Początkowo, Schrödinger nie potrafił udzielić odpowiedzi na to pytanie. Po paru tygodniach przyniósł rozwiązanie, a jego rozumowanie było następujące.

Załóżmy, że fala materii związana z cząstką swobodną, analogicznie do przypadku pola $\mathbf{E}$, również jest falą płaską, daną wyrażeniem

$$\psi(\vec{r}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)}. \tag{1.17}$$

By spełniony był związek (1.15), z lewej strony musi pojawić się częstość w pierwszej potędze (jednokrotne różniczkowanie po czasie), zaś z prawej wektor falowy w kwadracie (dwukrotne różniczkowanie po położeniu). Jak nie trudno zgadnąć, równanie na falę ψ jest postaci

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t). \tag{1.18}$$

Liniowy operator różniczkowy po prawej stronie, działając na falę płaską, zwraca jej energię kinetyczną, czyli

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t)} = \frac{p^2}{2m} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t)}. \tag{1.19}$$

Zatem operator ten oznaczamy, przez analogię do energii kinetycznej w hamiltonowskim sformułowaniu mechaniki klasycznej, jako

$$\hat{T} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad . \tag{1.20}$$

Równanie (1.19) nazywamy swobodnym równaniem Schrödingera i z samej jego konstrukcji wiemy, że jego rozwiązaniem jest fala płaska (bądź dowolna ich kombinacja liniowa, jako że równanie to jest liniowe w ψ).

Ponieważ energię kinetyczną w mechanice hamiltonowskiej oznaczmy przez

$$T = \frac{p^2}{2m}, \tag{1.21}$$

gdzie p jest pędem kanonicznym, zatem przez analogię zapisujemy w mechanice kwantowej

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla. \tag{1.22}$$

Oznacza to na przykład, że operator x-owej składowej pędu ma postać

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}. \tag{1.23}$$

Kolejnym krokiem jest postulat równania w obecności zewnętrznego potencjału $V(\vec{r},t)$. W tym przypadku, poprzez analogię do zagadnienia klasycznego, gdy konstruując Hamiltonian do energii konetycznej dodaje się energię potencjalną, również dla cząstki kwantowej postulujemy

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{x},t)\right]\psi(\vec{r},t). \tag{1.24}$$

Jest to pełne równanie Schrödingera na funkcję falową ψ dla pojedycznej cząstki o masie m w potencjale V. Operator działający na funkcję falową z prawej strony tego równania nazywamy Hamiltonianem i oznaczamy

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{x},t). \tag{1.25}$$

Pozostała część tego wykładu poświęcona będzie badaniom własności tego równania i jego rozwiązań w konkretnych układach fizycznych.

Rozdział 2

Stan, reprezentacje, itp.

2.1 Stan

Równanie Schrödingera w postaci (1.24) jest równaniem różniczkowym cząstkowym, drugiego rzędu. Ponieważ jest ono liniowe, innymi słowy

$$\hat{H}: \; L^2(\mathbb{C}) \quad \longrightarrow \quad L^2(\mathbb{C}). \tag{2.1}$$

Operator $\hat{H}$ można wyrazić w innej bazie przestrzeni Hilberta, nie koniecznie związanej ze zmienną x. W ogólności stosować będziemy notację na wektor w tej przestrzeni

$$\psi(\vec{x}, t) \quad \leftrightarrow \quad |\psi(t)\rangle. \tag{2.2}$$

Oznaczenie $|\psi\rangle$ (zamiast tradycyjnie używanego $\vec{\psi}$ dla elementów przestrzeni wektorowej) pochodzi od Paula Diraca, i tę formę zapisu nazywamy notacją Diraca.

W kolejnym kroku, wprowadzamy operator położenia $\hat{x}$, co d którego zakładamy, że jest operatorem hermitowskim, czyli

$$\hat{x}^\dagger = \hat{x}, \tag{2.3}$$

gdzie † oznacza sprzężenie zespolone i transpozycję zarazem. Operator hermitowski ma rzeczywiste wartości własne, a zatem

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad x \in \mathbb{R}. \tag{2.4}$$

Rozkład spektralny tego operatora ma postać (w przypadku dyskretnym i ciągłym)

$$\hat{x} = \sum_x x|x\rangle\langle x|, \quad \text{lub} \quad \hat{x} = \int dx\, x|x\rangle\langle x|. \tag{2.5}$$

zaś różne $|x\rangle$ są ortonormalne, czyli w przypadku dyskretnym i ciągłym mamy

$$\langle x|x'\rangle = \delta_{xx'}, \quad \text{lub} \quad \langle x|x'\rangle = \delta(x - x'). \tag{2.6}$$

Od tej pory będziemy zakładać, w ramach pewnej idealizacji, że $\hat{x}$ ma spektrum ciągłe. Ponieważ zbiór stanów własnych operatora hemrotowskiego rozpina przestrzeń, mamy zatem

$$\int dx|x\rangle\langle x| = \hat{\mathbb{1}}. \tag{2.7}$$

Funkcję falową $\psi(\vec{x},t)$ należy zrozumieć jako współczynniki rozkładu wektora $|\psi(t)\rangle$ w bazie stanów własnych $|x\rangle$. Wektor $|\psi(t)\rangle$ od tej pory nazywamy **stanem** układu. Mamy zatem

$$|\psi(t)\rangle = \int dx' \psi(x',t)|x'\rangle, \tag{2.8}$$

zaś korzystając z ortonormalności i rzutując na $|x\rangle$, otrzymujemy

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \int dx' \psi(x',t)\langle x|x'\rangle = \psi(x,t). \tag{2.9}$$

Zachodzi zatem kluczowy związek:

$$\psi(\vec{x},t) = \langle x|\psi(t)\rangle. \tag{2.10}$$

Równanie Schrödingera ma zatem ogólną postać

$$\partial_t|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \tag{2.11}$$

gdzie postać operatorów $\hat{p}$ zależy od wyboru bazy.

2.2 Reprezentacja pędowa

Z przyczyn czysto fizycznych (a zatem empirycznych), oprócz reprezentacji położeniowej wyróżniona jest reprezentacja pędowa, czyli taka, gdzie stan rzutujemy na stany własne operatora pędu

$$\psi(p,t) = \langle p|\psi(t)\rangle. \tag{2.12}$$

W tej bazie Hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\hat{x}), \tag{2.13}$$

innymi słowy działanie operatorem pędu jest mnożeniem przez liczbę. Przedstawimy teraz rozumowanie, które pozwoli nam przechodzić między tymi dwiema wyróżnionymi reprezentacjami.

Mianowicie, przypomnijmy, że operator pędu w reprezentacji położeniowej ma postać

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}. \tag{2.14}$$

Zatem stan własny operatora pędu w reprezentacji położeniowej to fala płaska, czyli

$$\psi_p(x) = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \tag{2.15}$$

gdyż działanie operatora pędu na tę funkcję falową daje

$$\hat{p}_x \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx} = \hbar k \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx} = p\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx}. \tag{2.16}$$

Powód, by wprowadzić czynnik normalizacyjny $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ okaże się jasny jeszcze w tej sekcji.

Poprzez sprzężenie hermotowskie wyrażenia (2.15) dostajemy reprezentację pędową stanu własnego operatora położenia, czyli

$$\psi_x(p) = (\langle x|p\rangle)^\dagger = \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ikx}, \tag{2.17}$$

możemy zatem od razu odczytać, że operator położenia w reprezentacji pędowej ma postać

$$\hat{x}_p = i\frac{\partial}{\partial k} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}. \tag{2.18}$$

Pozostaje nam wyznaczyć związek między dwiema reprezentacjiami. Korzystając z (2.7), otrzumyjemy

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \int dp\langle x||p\rangle\langle p||\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{i\frac{px}{\hbar}} \psi(p) \tag{2.19}$$

i na odwrót przy przejściu z reprezenacji położeniowej do pędowej. Zatem związek między reprezentacjami dany jest przez transformatę Fouriera.

2.3 Reguła komutacyjna i zasada nieoznaczoności

Zauważmy, że komutator operatora położenia i pędu, wyznaczony na przykład w reprezentacji położeniowej, wynosi

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \left[\hat{x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right] = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}x\right) = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - \left(\frac{\hbar}{i} + x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) = i\hbar. \tag{2.20}$$

Zatem operatory położenia i pędu nie komutują, co pociąga za sobą następującą konsekwencję. Rozważmy dwa operatory hermitowskie działające na tej samej przestrzeni Hilberta, $\hat{A}$ i $\hat{B}$. Wyznaczmy wariancję każdego z nich na stanie $|\psi\rangle$, to znaczy

$$\sigma_X^2 = \langle\psi|(\hat{X} - \langle\hat{X}\rangle)^2|\psi\rangle, \tag{2.21}$$

gdzie $X = A$ lub B. Wprowadźmy dwa stany:

$$|\psi_X\rangle = (\hat{X} - \langle\hat{X}\rangle)|\psi\rangle, \tag{2.22}$$

znów z $X = A$ lub B. Mamy zatem

$$\sigma_X^2 = \langle\psi_X|\psi_X\rangle. \tag{2.23}$$

Zauważmy, że na mocy nierówności Cauchy-Schwarza, mamy

$$\sigma_A^2\sigma_B^2 = \langle\psi_A|\psi_A\rangle\langle\psi_B|\psi_B\rangle \geqslant |\langle\psi_A|\psi_B\rangle|^2. \tag{2.24}$$

Prawa strona tej nierówności wynosi

$$|\langle\psi_A|\psi_B\rangle|^2 = |\langle\psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)|\psi\rangle|^2 = \tag{2.25}$$

$$\langle\psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)|\psi\rangle\langle\psi|(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)|\psi\rangle \tag{2.26}$$

Wprowadźmy dwa operatory

$$\Delta\hat{X} = \hat{X} - \left\langle \hat{X} \right\rangle, \tag{2.27}$$

gdzie $X = A$ lub B, zaś średnia policzona jest na stanie $|\psi\rangle$. Zauważmy następnie, że

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} = \frac{1}{2}[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] + \frac{1}{2}\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}, \tag{2.28}$$

gdzie symbol $\{\hat{x}, \hat{y}\} = \hat{x}\hat{y} + \hat{y}\hat{x}$ nazywamy antykomutatorem. Ponieważ $\hat{A}$ i $\hat{B}$ są hermitowskie, więc odpowiednio komutator i antykomutator są antyhermitowskie i hermitowskie, a co za tym idzie, ich wartość średnia jest odpowiednio czysto urojona i rzeczywista. A Zatem, korzystając z nierówności Cauchy-Schwarza, mamy

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geqslant \left|\left\langle \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \right\rangle\right|^2 = \frac{1}{4}|\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle|^2 + \frac{1}{4}|\langle\{\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}\}\rangle|^2. \tag{2.29}$$

Pomijając drugi człon, otrzymujemy "standardową" zasadę nieoznaczoności Heisenberga

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geqslant \frac{1}{4}|\langle[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}]\rangle|^2. \tag{2.30}$$

W szczególności, biorąc za $\hat{A}$ i $\hat{B}$ operatory położenia i pędu, otrzymujemy

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4}, \tag{2.31}$$

lub biorąc stronami pierwiastek

$$\Delta x\Delta p \geqslant \frac{\hbar}{2}. \tag{2.32}$$

Rozdział 3

Pomiar, postulaty, interpretacja

Droga od "katastrofy w ultrafiolecie", przez model Bohra atomu wodoru po równanie Schródingera zajęła ponad dwadzieścia lat. Ale czy można powiedzieć, że po jej przebyciu zrozumienie praw przyrody się pogłębiło? Postulat de Boglie'a jest dalece niejasny — jak interpretować to, że masywnej cząstce, będącej w przybliżeniu punktem materialnym, przypisujemy długość fali?

Równanie Schrödingera opisuje ewolucję czasową obiektu, który nazwaliśmy *funkcją falową*. Ale czym ona jest? Skoro, w ogólności, jest ona obiektem rozciągłym, to jak połączyć ten byt z interpretacją cząstki jako punktu materialnego?

Nie opiszemy tu całego procesu poznawczego, który doprowadził do współcześnie obowiązującej interpretacji mechaniki kwantowej. Przedstawimy po prostu jej postulaty i mówimy po krótce płynące z nich wnioski.

1. Mechanika kwantowa (jednej cząstki) jest teorią opisującą ewolucję funkcji falowej $\psi(\vec{r},t)$ zadaną równaniem Schrödingera .

2. Funckja falowa ma interpretację probabilistyczną: prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w otoczeniu punktu $\vec{r}$ dane jest przez

$$p(\vec{r},t)d^3r = |\psi(\vec{x},t)|^2 d^3r. \tag{3.1}$$

3. Z tego wynika, że funkcja falowa musi być unormowana, musi być zatem "całkowalna z kwadratem", czyli fizyczne rozwiązania to takie, gdy $\psi \in L^2(\mathbb{C})$ oraz zachodzi

$$\int p(\vec{r},t)d^3r = \int |\psi(\vec{x},t)|^2 d^3r = 1. \tag{3.2}$$

4. Wielkościom fizycznym przypisyjemy obserwable, czyli operatory hermitowskie o rozkładzie spektralnym

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| \tag{3.3}$$

5. Pomiar wielkości A odpowiada rzutowaniu stanu $|\psi\rangle$ na jeden ze stanów własnych $\hat{A}$. W wyniku pomiaru układ przechodzi zatem

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar}} |a_i\rangle\langle a_i||\psi\rangle \xrightarrow{\text{unormowanie}} |a_i\rangle \tag{3.4}$$

6. Mechanika kwantowa jest teorią statystyczną. Nie można stwierdzić, w jakim stanie $|a_i\rangle$ znajdziemy układ w wyniku pomiaru $\hat{A}$. Możemy jedynie wyznaczyć *prawdopodobieństwo* znalezienia układu w stanie $|a_i\rangle$. Reguła Borna mówi, że wynosi ono

$$p(a_i) = \langle\psi||a_i\rangle\langle a_i||\psi\rangle = |\langle a_i|\psi\rangle|^2. \tag{3.5}$$

   Wielkość $\langle\psi|\hat{X}|\psi\rangle$ nazywamy *wartością średnią* operatora $\hat{X}$.

Postulaty te są wysoce niejasne. Co to znaczy, że wynikom pomiaru można tylko przypisać prawdopodobieństwo? Czy mechanika kwantowa jest fundamentalnie losowa? Jeżeli tak, to jaki jest stan układu przed pomiarem? Czy w ogóle ma sens mówienie o własnościach układu przed aktem obserwacji? Jeżeli nie, to jaka jest rola obserwatora? Czy swoim wpływem na układ nadaje mu on własności fizyczne? A skoro tak, to czy ten proces wymaga świadomości?

Są to pytania, na które nie znamy odpowiedzi. W ramach *interpretacji kopenhaskiej* mechaniki kwantowej przyjmujemy postawę minimalistyczną, to znaczy mówimy, że nie wiemy, jaki jest realny stan układu i czy w ogóle on istnieje. Stan $|\psi\rangle$ i z wiązaną z nim teorię traktujemy jedynie jako *metodę opisu*. Jedyne, do czego mamy dostęp, to pomiar, a jedyne, co można określić deterministycznie, to prawdopodobieństwo wyniku.

Są liczne inne próby interpretacji mechaniki kwantowej. Na przykład *teoria wielu światów Everetta* mówi, że funkcja falowa, w wyniku pomiaru nie zapada się do jednego wyniku, lecz że obserwator/ka widzi wszystkie możliwości na raz, lecz nie jest tego świadoma/y.

Jako że obecnie spór jest nierozstrzygalny, w dalszej części traktować będziemy mechanikę kwantową jako metodę obliczeniową i pokażemy, jakie są jej przewidywania *probabilistyczne*.

Rozdział 4

Rozwiązania równania Schrödingera w jednym wymiarze

Przedstawiliśmy zarys procesu powstawania nowej teorii — mechaniki kwantowej. Rzecz jasna, zarys ten jest wyrywkowy i stanowi jedynie wstęp do głębszej refleksji nad historią teorii kwantów. Możemy teraz przejść do kolejnego etapu — poszukiwania rozwiązań równania Schrödingera w najprostszych jednowymiarowych przypadkach. Kanonem zagadnień, które się w tym kontekście rozważa są: cząstka swobodna, cząstka w prostokątnej skończonej/nieskończonej studni oraz jednowymiarowy kwantowy oscylator harmoniczny. Na wykładzie rozważymi pierwsze i trzecie z nich, zaś zagadnienia związane z jednowymiarowymi studniami potencjału przedyskutujemy na ćwiczeniach.

4.1 Cząstka swobodna

Zaczynamy od najprostrzego możliwego zagadnienia: cząstki swobodnej w 1D. Stajemy zatem przed zagadnieniem rozwiązania równania Schrödingera w postaci

$$i\hbar\partial_t\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t). \tag{4.1}$$

Poszukując rozwiązania, wygodnie jest przejść do reprezentacji pędowej, to znaczy zapisać równanie Schrödingera jako

$$i\hbar\partial_t\psi(p,t) = \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(p,t). \tag{4.2}$$

Zaletą tego sformułowania jest fakt, że operator pędu działa na $\psi(p,t)$ jak mnożenie przez liczbę, otrzymujemy zatem

$$i\hbar\partial_t\psi(p,t) = \frac{p^2}{2m}\psi(p,t). \tag{4.3}$$

Jest to liniowe równanie różniczkowe pierwszego rzędu, możemy zatem od razu podać rozwiązanie

$$\psi(p,t) = e^{i\frac{p^2}{2m\hbar}t}\psi(p,0). \tag{4.4}$$

Pytanie teraz o warunek początkowy, to znaczy o to, jakie jest $\psi(p,0)$. Jeżeli przyjmiemy, że jest to gaussowska paczka falowa postaci

$$\psi(p,0) \propto e^{-\frac{p^2}{2\sigma_p^2}} \tag{4.5}$$

oraz narzucimy warunek normalizacji

$$\int dp\, |\psi(p,0)|^2 \quad \longrightarrow \quad \psi(p,0) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma_p}} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_p^2}} \tag{4.6}$$

otrzymamy wtedy

$$\psi(p,t) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma_p}} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_p^2}} e^{i\frac{p^2}{2m\hbar}t}. \tag{4.7}$$

Możemy następnie wyznaczyć reprezentację położeniową, korzystając z równania (2.19). Mamy

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp\, e^{ikx}\psi(p,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma_p}} \int dp\, e^{ipx/\hbar} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_p^2}} e^{i\frac{p^2}{2m\hbar}t}. \tag{4.8}$$

Całkujemy poprzez zebranie do pełnego kwadratu i wykonanie całki gaussowskiej, otrzymując

$$\psi(x,t) = \frac{\sqrt{\hbar}}{\sigma(t)} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}\sigma_p}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}}, \tag{4.9}$$

gdzie

$$\sigma^2(t) = \hbar^2 \left(\frac{1}{\sigma_p^2} - i\frac{t}{\hbar m} \right). \tag{4.10}$$

Sprawdźmy najpierw, czy rzeczywiście ewolucja jest unitarna, czyli czy zachowana jest norma funkcji falowej. Zapisując

$$\sigma^2(t) = \alpha - i\beta, \quad \alpha = \frac{\hbar^2}{\sigma_p^2}, \quad \beta = \frac{\hbar t}{m} \tag{4.11}$$

mamy

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_p} e^{-x^2\frac{\alpha}{\alpha^2+\beta^2}} = \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2\frac{\alpha}{\alpha^2+\beta^2}}. \tag{4.12}$$

Widać zatem, że podstawiając $y = x\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha^2+\beta^2}}$ i dokonując zamiany zmiennych przy całkowaniu, otrzymujemy unormowaną funkcję falową.

Możemy następnie wyznaczyć szerokość paczki falowej, to znaczy

$$\sigma_x(t) = \sqrt{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2}, \tag{4.13}$$

Ponieważ funkcja falowa (4.12) nie ma przesunięcia, więc $\langle x\rangle = 0$. Natomiast jej szerokość odczytujemy natychmiast z prawej strony tego równania, otrzymując

$$\sigma_x(t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha^2+\beta^2}{\alpha}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar^2}{\sigma_p^2} + \left(\frac{\sigma_p t}{m}\right)^2}. \tag{4.14}$$

W szczególności, widzimy, że dla dużych czasów rozpływanie jest liniowe w czasie, mianowicie

$$\sigma_x(t) \xrightarrow{t \gg \frac{\hbar}{\sigma_p^2} m} \frac{1}{2} \frac{\sigma_p t}{m}. \tag{4.15}$$

Na końcu zauważmy, że zasada nieoznaczoności daje nam

$$\sigma_x(t)\sigma_p(t) = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_p^2 t}{\hbar m} \right)^2}, \tag{4.16}$$

jest ona zatem nasycana tylko w $t = 0$.

4.2 Oscylator harmoniczny

Kolejnym zagadnieniem, które "bierzemy na warsztat" jest jeden z kluczowych problemów w jednociałowej mechanice kwantowej — jednowymiarowy oscylator harmoniczny. Hamiltonian dla tego zagadnienia ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2. \tag{4.17}$$

Naszym zadaniem będzie przedyskutować zagadnienie niezależne od czasu, czyli znaleźć rozwiązanie zagadnienia własnego

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle. \tag{4.18}$$

Rozwiązanie można wyznaczyć na dwa podstawowe sposoby: analitycznie i algebraicznie. Rozwiązania analitycznego poszukamy na ćwiczeniach, tu przedstawimy rozumowanie algebraiczne. Rozumowanie zaczynamy od spostrzeżenia, że z kwantowym oscylatorem harmonicznym związana jest jednostka długości

$$a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \tag{4.19}$$

Korzystając z tej wielkości, konstruujemy niehermitowski, bezwymiarowy operator

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{a_0} + i \frac{\hat{p} a_0}{\hbar} \right). \tag{4.20}$$

Operator ten, zwany operatorem anihilacji, wraz ze swym sprzężeniem hermotowskim (operatorem kreacji) daje następującą regułę komutacyjną

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger \right] = 1. \tag{4.21}$$

Odwrac relację (4.20), czyli wyznaczając $\hat{x}$ i $\hat{p}$ w funkcji $\hat{a}$ i $\hat{a}^\dagger$, i podstawiając do Hamiltonianu (4.17), dostajemy

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \tag{4.22}$$

Załóżmy, że znaleźliśmy rozwiązanie równania (4.18). Musi być zatem tak, że

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}|\psi_n\rangle = \frac{1}{\hbar\omega}\left(E_n - \frac{1}{2}\right)|\psi_n\rangle \equiv \mathcal{E}_n|\psi_n\rangle. \tag{4.23}$$

Zauważmy następnie, że stan $\hat{a}|\psi_n\rangle$ też jest stanem własnym operatora. który oznaczymy przez $\hat{n} = 0\hat{a}^\dagger\hat{a}$. Albowiem, korzystając z reguły komutacyjnej (4.21) otrzymujemy

$$\hat{n}\left(\hat{a}|\psi_n\rangle\right) = (\mathcal{E}_n - 1)\hat{a}|\psi_n\rangle \tag{4.24}$$

i analogicznie dla $\hat{a}^\dagger$ tylko z $+1$. Zatem działając wielokrotnie operatorem anihilacji na $|\psi_n\rangle$ możemy, co jeden, dowolnie zmniejszać energię. Jednak ta nie może być dowolnie mała, gdyż prowadziłoby to do niefizycznych konsekwencji. Zatem musi być tak, że $\mathcal{E}_n$ jest liczbą całkowitą. W szczególności istnieje stan podstawowy, któremu nie można już zmniejszyć energii. Oznaczmy go przez $|0\rangle$. Musi mieć on tę własność, że $\hat{n}|0\rangle = 0$, zatem jego energia wynosi

$$\hat{H}|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle. \tag{4.25}$$

. Kolejne stany otrzymujemy poprzez działanie operatorem kreacji, zatem n-ty stan własny $|n\rangle$ ma energię

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle. \tag{4.26}$$

. Tłumaczy to zatem oznaczenie $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$. Ponieważ zachodzi

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle, \tag{4.27}$$

. jest to zatem operator, który informuje na którym poziome energetycznym się znajdujemy. Nazywamy go "operatorem liczby wzbudzeń". Zauważmy jeszcze, że

$$\langle n|\hat{n}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n, \tag{4.28a}$$

$$\langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \langle n|(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1)|a\rangle = n + 1. \tag{4.28b}$$

Zatem mamy, zauważając, że lewa strona jest kwadratem normy stanu $\hat{a}|n\rangle$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \tag{4.29a}$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \tag{4.29b}$$

Rozdział 5

Zagadnie trójwymiarowe i moment pędu

Zakończyliśmy wstępne rozważania oraz dyskusję kanonicznych przykładów jednowymiarowych. Czas przejść do zagadnień trójwymiarowych. Zaczniemy ten rozdział od prostego przykładu, w którym następuje separacja zmiennych kartezjańskich. Następnie omówimy przykład o symetrii sferycznej, by "wyłuskać" z Hamiltonianu operator momentu pędu.

5.1 3D — separacja zmiennych kartezjańskich

Zaczijmy od stacjonarnego równania Schrödingera w trzech wymiarach, mającego postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}). \tag{5.1}$$

Załóżmy następnie, że potencjał ten jest sumą funkcji trzech zmiennych kartezjańskich, czyli

$$V(\vec{r})=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z). \tag{5.2}$$

Zapostulujmy, że w takim przypadku funckja falowa się "faktoryzuje", czyli można ją zapisać jako iloczyn fukncji każdej ze zmiennych z osobna

$$\psi(\vec{r})=\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z), \tag{5.3}$$

Podstawiając to wyrażenie do równania Schrödingera (5.1) otrzymujemy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)\right]\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)=E\psi(\vec{r}). \tag{5.4}$$

Dzieląc stronami przez funkcję falową, dostajemy

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2}\frac{1}{\psi_x(x)}+V_x(x)\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_y(y)}{\partial y^2}\frac{1}{\psi_y(y)}+V_y(y)\right]\\ +\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_z(z)}{\partial z^2}\frac{1}{\psi_z(z)}+V_z(z)\right]=E.\end{aligned} \tag{5.5}$$

Aby równanie to spełnione było dla każdej wartości x, y oraz z, musi być tak, że każda z osobnych części jest stała, czyli zachodzi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_x(x)}{\partial x^2}\frac{1}{\psi_x(x)} + V_x(x)\right] = E_x. \tag{5.6}$$

i analogicznie dla dwu pozostałych zmiennych. Zatem otrzymujemy trzy oddzielne jednowymiarowe równania Schrödingera postaci

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_x(x)\right]\psi_x(x) = E_x\psi_x(x) \tag{5.7}$$

oraz warunek

$$E_x + E_y + E_z = E. \tag{5.8}$$

Na przykład, trójwymiarowy oscylator harmoniczny o potencjale

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega_x^2x^2 + \frac{1}{2}m\omega_y^2y^2 + \frac{1}{2}m\omega_z^2z^2 \tag{5.9}$$

da energie własne postaci

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \hbar\omega_x\left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_y\left(n_y + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_z\left(n_z + \frac{1}{2}\right). \tag{5.10}$$

5.2 Moment pędu

Przygotujemy teraz grunt pod szczególną rodzinę zagadnień: gdy potencjał jest sferycznie symetryczny (w języku klasycznym powiedzielibyśmy o polu siły centralnej). Zanim skupimy się na takim zagadnieniu — a będzie to atom wodoru z kulombowskim oddziaływaniem elektron-proton — przyjżyjmy się samemu laplasjanowi. We współrzędnych sferycznych mamy

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\partial_\theta(\sin\theta\partial_\theta) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\partial^2\phi = \frac{1}{r^2}\partial_r\left(r^2\partial_r\right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2r^2}. \tag{5.11}$$

Wykażemy teraz, że oznaczenie to nie jest przypadkowe, to znaczy

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \tag{5.12}$$

gdzie

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \tag{5.13}$$

i analogicznie dla pozostałych dwu składowych. We współrzędnych sferycznych mamy dla wektora położenia

$$\vec{r} = r(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta) \tag{5.14}$$

oraz dla operatorów pędu

$$\hat{p}_x = -i\hbar\left(\sin\theta\cos\phi\partial_r + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\partial_\theta - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\partial_\phi\right) \tag{5.15a}$$

$$\hat{p}_y = -i\hbar\left(\sin\theta\sin\phi\partial_r + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\partial_\theta + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\partial_\phi\right) \tag{5.15b}$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar\left(\cos\theta\partial_r - \frac{\sin\theta}{r}\partial_\theta\right). \tag{5.15c}$$

Korzystając z tych wyrażeń, możemy wyznaczyć wszystkie trzy składowe momentu pędu, podnieść je do kwadratu, by otrzymać

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{r^2 \sin\theta} \partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \partial^2 \phi \right]. \tag{5.16}$$

Zatem Hamiltonian dla zagadnienia sferycznie symetrycznego ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \partial_r \left(r^2 \partial_r \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r). \tag{5.17}$$

Hamiltonian ten komutuje z $\hat{L}^2$ oraz z każdą ze składowych $\hat{L}_i$.

Jego postać sugeruje, by poszukiwać rozwiązania w postaci iloczynowej

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y(\theta, \phi). \tag{5.18}$$

Podstawiamy tę postać o obustronnie dzielimy przez $\psi(\vec{r})/(2mr^2)$, otrzymując równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)} \partial_r \left(r^2 \partial_r R(r) \right) + 2mr^2 (V(r) - E) + \frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \phi)}{Y(\theta, \phi)} = 0. \tag{5.19}$$

Równanie to separuje się, otrzymujemy w szczególności wyrażenie na część kątową

$$\frac{\hat{L}^2 Y(\theta, \phi)}{Y(\theta, \phi)} = \text{const.} \tag{5.20}$$

Jest to zatem zagadnienie właśne dla kwadratu operatora hermitowskiego $\hat{L}^2$. Ponieważ operator hermitowski ma rzeczywiste wartości własne, jego kwadrat jest dodatnio określony. Wprowadźmy oznaczenie na wartość własną i odpowiadający jej wektor własny

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi), \tag{5.21}$$

gdzie $l \geqslant 0$. Otzrymujemy wtedy układ równań

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} \partial_r \left(r^2 \partial_r R(r) \right) = \left(V(r) - E + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) R(r) \tag{5.22a}$$

$$-\left[\sin\theta \partial_\theta (\sin\theta \partial_\theta) + \partial^2 \phi \right] Y(\theta, \phi) = l(l+1) \sin^2\theta Y(\theta, \phi). \tag{5.22b}$$

Rozwiązanie równania (5.22a) zależy od postaci potencjału, lecz to drugie jest ogólne i nie pojawia się w nim $V(r)$. Możemy zatem podać ogólne rozwiązanie równania (5.22b). Widać, że w równaniu tym znów separują się zmienne, piszemy zatem $Y(\theta, \phi) = T(\theta) F(\phi)$ is otrzymujemy

$$\partial_\phi^2 F(\phi) = -m^2 F(\phi), \tag{5.23}$$

gdzie $m \in \mathbb{Z}$, aby funkcja $F(\phi) \propto e^{im\phi}$ była periodyczną funkcją ϕ. Równanie na funkcję T przyjmuje postać

$$-\left[\partial_\xi (1 - \xi^2) \partial_\xi + l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] T(\xi) = 0, \tag{5.24}$$

gdzie $\xi = \cos\theta$. Równanie to daje normalizowalne rozwiązanie tylko, gdy $l \in \mathbb{Z}$ i $-m \leqslant l \leqslant m$. Rozwiązaniem są harmoniki sferyczne, które wyrażają się przez stowarzyszone funkcje Legendre'a $P_l^m(\xi)$ w następulący sposób

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}. \tag{5.25}$$

Funkcje te są ortonormalne

$$\int d\Omega Y_{lm}(\theta,\phi) Y_{l'm'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{5.26}$$

i spełniają równania własne

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{5.27}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{5.28}$$

Podać parę przykładów

5.3 Algebra momentu pędu

Przechodzimy teraz to opisu operatorów momentu pędu, ich wartości własnych i reguł komutacyjnych — innymi słowy, do ich algebry — w bardziej abstrakcyjnym, ale w grunice rzeczy prostszym języku. Przywołajmy na początku jawne wyrażenia na składowe operatora momentu pędu w reprezentacji położeniowem. Mamy

$$\hat{L}_x = i\hbar(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \tag{5.29a}$$

$$\hat{L}_y = i\hbar(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \tag{5.29b}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{5.29c}$$

Zauważmy na przykład, że biorąc $\phi = 0$, operator $\hat{L}_y$ ma postać analogiczną do operatora pędu, tak jak i $\hat{L}_z$. Jako że pęd generuje przesunięcie, zatem

$$\hat{U}_{\vec{n}}(\phi) = e^{-i\phi\vec{n}\hat{\vec{L}}/\hbar} \tag{5.30}$$

generuje obrót o kąt ϕ wokół osi $\vec{n}$. Możemy następnie się przekonać, na przykład bezpośrednio z definicji (5.13), że składowe operatora wektora momentu pędu spełniają regułę komutacyjną

$$\left[\hat{L}_i, \hat{L}_j\right] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hbar\hat{L}_l. \tag{5.31}$$

Odrywamy się teraz od reprezentacji położeniowej i rozważamy trzy operatory $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, spełniające regułę, jak powyżej, a co za tym idzie (co można wykazać bezpośrednim rachunkiem)

$$\left[\hat{J}_i, \hat{J}^2\right] = 0, \tag{5.32}$$

gdzie

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \tag{5.33}$$

Jako że każda ze składowych komutuje z operatorem całkowitego momentu pędu, możemy zdiagonalizować, na przykład $\hat{J}_z$ i $\hat{J}^2$ jednocześnie, czyli

$$\hat{J}_z|a,b\rangle = b|a,b\rangle, \quad \hat{J}^2|a,b\rangle = a|a,b\rangle. \tag{5.34}$$

W następnym kroku wprowadzamy operatory "podnoszące" i "obniżające", które mają postać

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y. \tag{5.35}$$

Ich nazwa stanie się jasna, gdy zadziałamy jednym z nich na stan własny. Mmianowicie, na mocy reguły komutacyjnej, mamy

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm|a,b\rangle = (\hat{J}_\pm\hat{J}_z \pm \hbar\hat{J}_z)|a,b\rangle = (b\pm\hbar)\hat{J}_\pm|a,b\rangle, \tag{5.36}$$

zatem zadziałanie operatorem $\hat{J}_\pm$ na stan własny $|a,b\rangle$ daje również stan własny ale z wartością własną większą/mniejszą o $\hbar$. W kolejnym kroku zauważamy, że operator $\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_z^2$ jest nieujemy, zatem wartości własne muszą spełniać $a - b^2 \geqslant 0$. Stąd płynie wniosek: nie można podnosić / obniżać *ad infinitum*, gdyż dostalibyśmy w pewnym momencie wartość własną z-towej składowej, która nie spełnia tego ograniczenia. Istnieje zatem jakiś wektor, który daje

$$\hat{J}_+|a,b_{\max}\rangle = 0 \tag{5.37}$$

i analogicznie dla pary $\hat{J}_-$, $b_{\min}$. Zauważmy następnie, że

$$0 = \hat{J}_-\hat{J}_+|a,b_{\max}\rangle = \left[\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x,\hat{J}_y]\right]|a,b_{\max}\rangle = (a - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max})|a,b_{\max}\rangle. \tag{5.38}$$

Stąd mamy związki $a = b_{\max}(b_{\max}+\hbar) = b_{\min}(b_{\min}-\hbar)$. Równoważnie można zapisać $(b_{\min} - b_{\max} - \hbar)(b_{\min}+b_{\max}) = 0$, ale jako że $b_{\max} \geqslant b_{\min}$, stąd $b_{\min} = -b_{\max}$. Związki te można spełnić tylko, gdy $b_{max} = j\hbar$, gdzie $j = \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots\}$. Dla ustalonego j mamy $2j+1$ elementów, zaś wartość własna $\hat{J}^2$ wynosi $a = b_{\max}(b_{\max}+\hbar) = \hbar^2 j(j+1)$. Mamy zatem komplet relacji

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle, \quad j = \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots\} \tag{5.39a}$$

$$\hat{J}_z|j,m\rangle = \hbar m|j,m\rangle, \quad m = -j, -j+1\ldots, j-1, j \tag{5.39b}$$

$$\hat{J}_\pm|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm1)}|j,m\pm1\rangle, \tag{5.39c}$$

gdzie ostatnia relacja wynika z wyliczenia

$$\langle j,m|\hat{J}_+^\dagger\hat{J}_+|j,m\rangle = \langle j,m|(\hat{J}_2 = \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z)|j,m\rangle. \tag{5.40}$$

5.4 Atom wodoru

Wykonawszy te wszystkie kroki, jesteśmy gotowi zmierzyć się z zagadnieniem równania Schrödingera dla atomu wodoru. Formalnie, jest to zagadnienie dwuciałowe, gdzie proton i elektron oddziałują potencjałem kulombowskim. Rozwiazać będziemy zagadnienie stacjonarne, zatem mamy

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_2 + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\right)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{5.41}$$

gdzie Δ_i oznacza różniczkowanie po położeniu $\vec{r}_i$ elektronu / protonu ($i = 1, 2$), zaś potencjał ma postać

$$V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{5.42}$$

Poprzez analogię do zagadnienia klasycznego (np. ruch w polu centralnym siły grawitacyjnej), wprowadzamy zmienną względną i środka masy

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1, \quad \vec{R} = \frac{\vec{r}_1 m_1 + \vec{r}_2 m_2}{m_1 + m_2}, \tag{5.43}$$

co przeksrzałca zagadnienie do

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}} + V(r)\right)\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \tag{5.44}$$

gdzie $m = (m_1 + m_2)/m_1 m_2$ jest masą zredukowaną, zaś $M = m_1 + m_2$. Widzimy, że zmienne względna i środka masy się separują. Od tej pory interesuje nas tylko równanie Schrödingera na zmienną względną. Ponadto korzystamy z rozkładu operatora Lapace'a na część radialną i kątową (5.11) i zapisujemy równanie tylko na część radialną $R_l(r)$, które ma postać

$$\frac{\hbar^2}{2m}\partial_r(r^2\partial_r R_l(r)) = \left[V(r) - E + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)\right]R_l(r). \tag{5.45}$$

Ponieważ poszukujemy stanów związanych, więc $E < 0$. Wygodnie jest wprowadzić zmienną $\rho = \alpha r$ oraz dwie stałe

$$\alpha = \sqrt{\frac{8m|E|}{\hbar^2}}, \quad \lambda = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{m}{2|E|}}. \tag{5.46}$$

Analiza wymiarowa pokazuje, że α ma wymiar m^{-1}, zatem ρ jest wielkością bezwymiarową, zaś λ jest bezwymiarowa. Równanie Schrödingera wyraża się przy pomocy tych wielkosci w następujący sposób

$$\frac{1}{\rho^2}\partial_\rho(\rho^2\partial_\rho R_l(\rho)) + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)E_l(\rho) = 0. \tag{5.47}$$

Ostatnie przekształcenie jest postaci $R_l(\rho) = F(\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$, co daje

$$\partial_\rho^2 F + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)\partial_\rho F + \left(\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)F = 0. \tag{5.48}$$

Poszukujemy rozwiązania w postaci

$$F(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{\nu+s}, \quad a_0 \neq 0, \quad s \in \mathbb{N}. \tag{5.49}$$

Podstawiamy tę postać do równania Schrödingera i po przemnożeniu przez ρ^2 otrzymujemy następujące równanie algebraiczne

$$\sum_{\nu=0}^{\infty}\left[(\nu+s)(\nu+s-1) + 2(\nu+s) - l(l+1)\right]a_\nu\rho^{s+\nu} - \rho\sum_{\nu=0}^{\infty}\left[(\nu+s) + (\lambda-1)\right]a_\nu\rho^{s+\nu} = 0. \tag{5.50}$$

Widzimy, że wyraz dla $\nu = 0$ z pierwszej sumy nie ma odpowiednika w prawej sumie, musi się on więc niezależnie zerować, dając

$$s(s+1) = l(l+1). \tag{5.51}$$

Równanie to ma dwa rozwiązania: $s = l$ i $s = -(l+1)$, ale jako że musi być $s > 0$, więc drugie z nich odrzucamy. W kolejnym kroku postawiamy ten wynik i otrzymujemy związek rekurencyjny

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} = \frac{\nu + l - \lambda + 1}{(\nu+l)(\nu+l+1) - l(l+1)} \xrightarrow{\nu \gg l,\lambda} \frac{1}{\nu}. \tag{5.52}$$

Widać zatem, że szereg ten ma zerowy promień zbieżności. Musi zatem być tak, że rekurencja ta w pewnym momencie się urywa. Możliwe to jest tylko wtedy, gdy $\lambda = n \in \mathbb{N}$ z warunkiem $n \geqslant l+1$. Korzystając z definicji λ otrzymujemy stąd energię

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \tag{5.53}$$

a zatem wynik identyczny z tym wyprowadzonym w ramach fenomenologicznego modelu Bohra. Wielkośc n nazywamy główną liczbą kwantową i zachodzi $l \in \{0, 1, 2, \dots n-1\}$. Każdy poziom energetyczny jest $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$ razy zdegenerowany (co wynika z braku zależności od l i m). Radialna funkcja falowa ma postać

$$R_{nl}(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} a_\nu \rho^{\nu+l}, \tag{5.54}$$

gdzie współczynniki wyznaczamy z rekurencji (5.52). Ogólne wyrażenie na funkcję falową jest postaci

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{nr_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l e^{-\frac{r}{nr_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right) Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{5.55}$$

gdzie

$$r_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \tag{5.56}$$

nazywamy promieniem Bohra atomu wodoru. Wielomian Laguerre'a dany jest, na mocy rekurencji (5.52) przez

$$L_k^p(\rho) = \sum_{\nu=0}^{k-p} (-1)^{\nu+p} \frac{k!^2}{(k-p-\nu)!(p+\nu)!\nu!} \rho^\nu. \tag{5.57}$$

Funkcja radialna stanu podstawowego ma postać

$$R_{10}(r) = \frac{2}{r_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{r_0}}. \tag{5.58}$$

Wszystkie (i tylko te) funkcje o $l = 0$ są sferycznie symetryczne.

Rozdział 6

Metody przybliżone

W tym rozdziale skonfrontujemy się z okrutną rzeczywistością, mianowicie nauczymy się, jak można sobie radzić w niektórych przypadkach, gdy nie ma możliwości ścisłego wyznacznia widma Hamiltonianu.

6.1 Stacjonarny rachunek zaburzeń

Zaczynamy od najprostszego zagadnienia. Wyobraźmy sobie, że Hamiltonian, którego spektrum chcemy znaleźć składa się z dwu części

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \tag{6.1}$$

Zakładamy, że znamy spektrum Hamiltonianu niezaburzonego $\hat{H}_0$, czyli potrafimy rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle, \tag{6.2}$$

gdzie zachodzi warunek ortonormalności $\langle n^{(0)} | m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$. Do tego Hamiltonianu dodane jest zaburzenie $\hat{H}'$ proporcjonalne do $\lambda \in \mathbb{R}$, co do której zakładamy, że jest na tyle mała, że można się spodziewać, że wpływ $\lambda \hat{H}'$ na energie całości będzie niewielki. Oznacza to, że sensownie jest poszukiwać pełnego rozwiązania w postaci szeregu potęgowego w zmiennej λ, czyli

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |n^{(k)}\rangle \tag{6.3}$$

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}. \tag{6.4}$$

Zakładamy, że stany w kolejnych rzędach są ortogonalne do siebie na wzajem. Wielkości $|n^{(k)}\rangle$ i $E_n^{(k)}$ będziemy rozumieć jako poprawki k-tego rzędu (w λ) do stanu i energii niezaburzonej. Zakładamy na tym etapie, że spektrum niezaburzone jest niezdegenerowane, czyli $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}\ \forall n \neq k$. Postępujemy zgodnie z rozumiem, to znaczy podstawiamy powyższe wyrażenia do równania Schrödingera

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |n^{(k)}\rangle = \sum_{k,l=0}^{\infty} \lambda^{k+l} E_n^{(k)} |n^{(l)}\rangle. \tag{6.5}$$

i poszokujemy rozwiązań przy kolejnych potęgach λ, czyli otrzymujemy związki rekurencyjne

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle, \tag{6.6a}$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}_0|n^{(1)}\rangle + \hat{H}'|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle, \tag{6.6b}$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}_0|n^{(2)}\rangle + \hat{H}'|n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle, \tag{6.6c}$$

$$\lambda^3: \quad \hat{H}_0|n^{(3)}\rangle + \hat{H}'|n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(3)}\rangle + E_n^{(1)}|n^{(2)}\rangle + E_n^{(2)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(3)}|n^{(0)}\rangle \tag{6.6d}$$

i tak w koło Macieju. Korzystając z ortonormalności stanów niezaburzonych otrzymujemy

$$E_n^{(k)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}'|n^{(k-1)}\rangle. \tag{6.7}$$

W szczególności poprawka pierwszego rzędu będzie postaci

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle. \tag{6.8}$$

Korzystając z faktu, że poprawka pierwszego rzędu do n-tego stanu jest prostopadła do wektora "zerowego", możemy ją rozłożyć w bazie wszystkich ortogonalnych stanów, czyli

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq n} a_k|k^{(0)}\rangle. \tag{6.9}$$

Podstawiamy ten rozkład do równania (6.6b) i korzystamy z faktu, że $|k^{(0)}\rangle$ są stanami własnymi $\hat{H}_0$, co daje, po przemnożeniu stronami przez $\langle k^{(0)}|$ wyrażenie na współczynnik rozkładu

$$a_k = \frac{\langle k^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \tag{6.10}$$

a co za tym idzie, poprawka do stanu ma postać

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{\langle k^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle. \tag{6.11}$$

Dysponując wyrażeniem na poprawkę do stanu w pierwszym rzędie, możemy skorzystać z wyrażenia (6.7) by otrzymać

$$E_n^{(k)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}' \sum_{k\neq n} \frac{\langle k^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{|\langle n^{(0)}|\hat{H}'|k^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{6.12}$$

Kolejne rzędy otrzymujemy iterując tę procedurę.

6.1.1 Przypadek z degeneracją

Do tej pory rozważaliśmy zagadnienie z degeneracją, co pozwoliło nam dzielić bez obaw przez różnicę niezaburzonych energii, jak w równaniu (6.11). Załóżmy teraz, że stan $|n_i^{(0)}\rangle$ jest d-krotnie zdegenerowany, to znaczy istnieje

$$\hat{H}_0|n_i^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \quad i \in \{1, \ldots, d\}. \tag{6.13}$$

Zdegenerowaną podprzestrzeń możemy rozpisać w dowolnej bazie, w szczególności wybieramy taką, która jest bazą własną operatora $\hat{H}'$, a zatem zachodzi

$$\langle n_i^{(0)}|\hat{H}'|n_j^{(0)}\rangle = \delta_{ij}E_{n_i}^{(1)}. \tag{6.14}$$

Oznacza to, że w pierwszym rzędzie poprawkę energetyczną otrzymujemy poprzez zdiagonalizowanie Hamiltonianu $\hat{H}'$ w podprzestrzeni zdegenerowanej.

Dla przykładu rozważmy liniowy efekt Starka, to znaczy zagadnienie, gdy atom wodoru umieszczony jest w stałym, liniowo spolaryzowanym polu elektrycznym. Zaburzenie ma wtedy postać

$$\hat{H}' = -eEz = -er\cos\theta. \tag{6.15}$$

Zaburzenie to nie ma wkładu do stanów sferycznie symetrycznych, zatem rozważmy jego wpływ na stany o $n = 2$. Jest to podprzestrzeń poczwórnie zdegenerowana, gdyż mamy tu stany $|2,0,0\rangle$ oraz $|2,1,0\rangle$ i $|2,1,\pm1\rangle$. Naszym celem jest zdiagonalizowanie $\hat{H}'$ w tej bazie. Bezpośredni rachunek daje

$$\hat{H}' = eE\begin{pmatrix} 0 & 3r_o & 0 & 0 \\ 3r_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{6.16}$$

Energie i stany własne to

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,0,0\rangle \pm |2,1,0\rangle), \quad E_{\pm}^{(1)} = \pm 3eEr_0. \tag{6.17}$$

Zatem zniesienie degeneracji jest tylko częściowe, w podprzestrzeni o $m = 0$.

6.2 Metoda wariacyjna

Kolejna metoda opiera się na spostrzeżeniu, że dowolny stan "próbny" daje zawsze górne ograniczenie na energię stanu podstawowego, gdyż

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n \geqslant \sum_n |a_n|^2 E_0 = E_0. \tag{6.18}$$

Zatem warto poszukiwać ograniczenia górnego poprzez zaproponowanie jakiejś funkcji próbnej zależnej od parametru, a następnie zminimalizować wartość oczekiwaną Hamiltonianu po tym parametrze. A zatem liczymy

$$\langle\psi(\lambda)|\hat{H}|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) \tag{6.19}$$

i szukamy λ_0, które spełnia warunek

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda)\Big|_{\lambda=\lambda_0} = 0 \tag{6.20}$$

zapewniwszy, że jest to minimum.

Najprostszy przykład to poszukiwanie stanu podstawowego oscylatora harmonicznego w postaci

$$\psi_\lambda(x) = \frac{1}{(2\pi\lambda)^{\frac{1}{4}}}e^{-\frac{x^2}{4\lambda}}. \tag{6.21}$$

Obłożenie nim Hamiltonianu i wycałkowanie po przestrzeni daje

$$\langle \hat{H} \rangle_\lambda = \frac{\hbar^2}{8m\lambda} + \frac{1}{2} m\omega^2 \lambda, \tag{6.22}$$

co daje minimum dla wartości $\lambda_0 = \hbar/(2m\omega)$ wynoszące $\langle \hat{H} \rangle_{\min} = 1/2\hbar\omega$, zgodne z wynikiem ścisłym. W ogólności nie znamy, rzecz jasna, wyniku ścisłego, musimy zatem poszukiwać dobrych funkcji próbnych.

6.3 Zagadnienie zależne od czasu

Kolejny typ zagadnienia, z jakim należy się zmierzyć to sytuacja, gdy zaburzenie zależne jest od czasu. W ogólności, gdy Hamiltonian zależy od t problem, który się pojawia jest taki, że nie koniecznie w różnych chwilach czasu komutuje on sam ze sobą, czyli może zachodzić

$$\left[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right] \neq 0. \tag{6.23}$$

Łatwo się przekonać, że z tego powodu równanie Schrödingera

$$i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi\rangle(t) \tag{6.24}$$

"naiwnie" rozwiązane popprzez próbę formalnego odcałkowania stronami

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \hat{H}(\tau)} |\psi(0)\rangle \tag{6.25}$$

daje niepoprawny wynik, gdyż — na mocy równania (6.23) — nie jest w ogólności prawdą, że

$$\partial_t \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \hat{H}(\tau)} \right) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) \left(e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \hat{H}(\tau)} \right). \tag{6.26}$$

Niemniej, równanie (6.24) można scałkować stronami, dostając niejawną postać rozwiązania

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau_1) |\psi(\tau_1)\rangle. \tag{6.27}$$

Dodanie dolnego indeksu przy zmiennej całkowania wynika z tego, że rozwiązanie to będziemy teraz iterować, mianowicie podstawiamy po prawej stronie otrzymane właśnie wyrażenie na $|\psi(t)\rangle$, co daje

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau_1) |\psi(0)\rangle + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \hat{H}(\tau_1) \hat{H}(\tau_2) |\psi(\tau_2)\rangle. \tag{6.28}$$

Iterowanie tej procedury będzie dawało kolejne potęgi i kolejne wielkokrotności całki po czasie. To, czego nam brakuje do szczęścia (czyli do zwinięcia tego wyrażenia do funkcji wykładniczej), to czynnika $n!$ w mianowniku. Niemniej zauważmy, że czynnik ten można "wypropdukować" wprowadzając symbol uporządkowania czasowego, $\mathcal{T}$. Mianowicie, mając iloczyn n funkcji zależnych od czasu postaci

$$\hat{A}_i(t) = \int_0^t d\tau \hat{A}_i(\tau) \tag{6.29}$$

każda, operator $\mathcal{T}$ działa nań w następujący sposób

$$\mathcal{T}\prod_{i=1}^{n}\hat{A}_i(t) = \int d\vec{\tau}\hat{A}_1(\tau_1)\hat{A}_2(\tau_2)\dots\hat{A}_n(\tau_n) + \int d\vec{\tau}\hat{A}_2(\tau_1)\hat{A}_1(\tau_2)\dots\hat{A}_n(\tau_n) + \dots, \tag{6.30}$$

gdzie symbol całkowania po $d\tau$ oznacza

$$\int d\vec{\tau}\dots = \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n. \tag{6.31}$$

Kropki po Prawej stronie równania (6.30) informują, że należy wziąć wszystkie możliwe $n!$ kombinacji ustawień. Ponieważ w naszym przypadku funkcja $\hat{A}_i(t)$ zawsze jest taka sama, to znaczy

$$\hat{A}_i(t) = \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau), \tag{6.32}$$

stąd mamy pełne rozwiązanie

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{T}e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\hat{H}(\tau)}|\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{T}\int_0^t d\tau\hat{H}(\tau)}|\psi(0)\rangle. \tag{6.33}$$

Pozażemy teraz, w jaki sposób poszukiwać przybliżonego rozwiązania tego równania. W tym celu zakładamy, że Hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \tag{6.34}$$

gdzie $\hat{H}_0$ jest niezależnym od czasu Hamiltonianem, którego rozkład spektralny jest znany.

6.3.1 Obrazy

Zanim ruszymy do boju, warto zapoznać się z tak zwanymi "obrazami" ewolucji, czyli trzema podstawowymi metodami poszukiwania ogólnych rozwiązań równania Schrödingera niezależnego od czasu. Standardowym jest ten, gdzie ewoluuje stan, czyli gdy liczymy

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t)|\psi(0)\rangle, \tag{6.35}$$

zaś operator ewolucji dany jest przez równanie

$$\hat{U}(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}}. \tag{6.36}$$

Metoda ta nazywana jest "obrazem Schrödingera". Wszelkie wielkości mierzalne, czyli wartości oczekiwane obserwabli $\hat{A}$, otrzymujemy poprzez obłożenie tego operatora z obu stron przez stan, czyli

$$A(t) = \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle. \tag{6.37}$$

Alternatywnie, możemy "przerzucić" ewolucję na obserwablę, czyli zauważając, że

$$A(t) = \langle\psi(0)|\hat{U}^\dagger(t)\hat{A}\hat{U}(t)|\psi(0)\rangle \tag{6.38}$$

potraktować operator jako zmienny w czasie,

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^\dagger(t)\hat{A}\hat{U}(t), \tag{6.39}$$

zaś stan jako ustalony. Podejście to, niezwykle wygodne w niektórych obliczeniach, nazywamy "obrazem Heisenberga". Zauważmy, że w tym podejściu równanie, które spełnia operator $\hat{A}(t)$ ma postać

$$i\hbar\partial_t\hat{A}(t) = -\hat{H}\hat{A}(t) + \hat{A}(t)\hat{H} = [\hat{A}(t), \hat{H}]. \tag{6.40}$$

Równanie to nazywamy "równaniem Heisenberga".

Ostatnia metoda stosuje się do przypadków, gdy Hamiltonian dzieli się na dwie części

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \tag{6.41}$$

a my znamy zagadnienie Schrödingera dla Hamiltonianu swobodnego $\hat{H}_0$. W "obrazie oddziaływania" staramy się pozbyć części swobodnej i skupić tylko na $\hat{V}$. Jednak nie jest to w pełni możliwe, gdyż każde nietrywialne zagadnienie to takie, gdy obie te części nie komutują. Pewnym uproszczeniem jest wprowadzenie operatora

$$\hat{V}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t)\hat{V}\hat{U}_0(t), \tag{6.42}$$

gdzie $\hat{U}_0(t)$ to operator ewolucji generowany przez $\hat{H}_0$. Zauważmy, że jeżeli zapiszemy równania Schrödingera

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)|\psi(t)\rangle \tag{6.43}$$

a następnie podziałamy nań z lewej strony przez $\hat{U}_0^\dagger(t)$ to otrzymamy, wprowadzając $|\psi_I(t)\rangle = U_0^\dagger(t)|\psi(t)\rangle$

$$i\hbar\hat{U}_0^\dagger(t)\partial_t|\psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t|\psi_I(t)\rangle + \hat{H}_0|\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_0|\psi_I(t)\rangle + \hat{V}_I(t)|\psi_I(t)\rangle. \tag{6.44}$$

Zatem, upraszczając stronami człon swobodny dostajemy

$$i\hbar\partial_t|\psi_I(t)\rangle = \hat{V}_I(t)|\psi_I(t)\rangle. \tag{6.45}$$

Jest to obraz mieszany, bo za razem ewoluuje w nim stan, jak i operator $\hat{V}$. Okazuje się on również niezwykle przydatny w niektórych przypadkach.

Zauważmy, że równanie (6.45) ma postać równania (6.24), zatem stosuje się do niego argumentacja z poprzedniej części. W szczególności oznacza to, że w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, stan będzie ewoluował zgodnie z wyrażeniem

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi(0)\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\hat{V}_I(\tau)|\psi_I(0)\rangle = |\psi_I(0)\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\tau}\hat{V}(\tau)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\tau}|\psi(0)\rangle, \tag{6.46}$$

gdyż $|\psi_I(0)\rangle = |\psi(0)\rangle$. Załóżmy teraz, że interesuje nas następujące zagadnienie: jakie jest prawdopodobieństwo przejścia ze stanu początkowego $|k\rangle$ do końcowego $|n\rangle$, gdzie oba te stany są stanami własnymi $\hat{H}_0$ i są wzajemnie ortogonalne. W tym przypadku mamy amplitudę prawdopodobieństwa daną przez

$$a_{k\to n}(t) \equiv \langle n|\psi_I(t)\rangle = -e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\langle n|\hat{V}(\tau)|k\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_n)\tau}. \tag{6.47}$$

Przykład

Dla ilustracji tego, jak wykonywać obliczenia w ramach zależnego od czasu rachunku zaburzeń, rozważmy następujące zaburzenie Hamiltonianu atomu wodoru $\hat{H}_0$, mianowicie

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + 2\hat{V}\sin\omega t, \tag{6.48}$$

gdzie $\hat{V}$ nie zależy od czasu. W takim przypadku otrzymujemy, że amlituda prawdopodobieństwa przejścia między dwoma ortogonalnymi stanami własnymi elektronu w atomie wodoru dana jest przez

$$a_{k\to n}(t) = -2\frac{i}{\hbar}\langle n|\hat{V}|k\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\int_0^t d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k-E_n)\tau}\sin\omega\tau = \tag{6.49}$$

$$= 2\langle n|\hat{V}|k\rangle\left(e^{-\frac{i}{2\hbar}(E_k-E_n+\hbar\omega)t}\frac{\sin\left(\frac{t}{2\hbar}(E_k-E_n+\hbar\omega)\right)}{E_k-E_n+\hbar\omega} - e^{-\frac{i}{2\hbar}(E_k-E_n-\hbar\omega)t}\frac{\sin\left(\frac{t}{2\hbar}(E_k-E_n-\hbar\omega)\right)}{E_k-E_n-\hbar\omega}\right).$$

Gdy częstość ω jest dostrojona do przejścia między poziomami, czyli $\hbar\omega \simeq \pm(E_n - E_k)$, jeden z powyższych dwóch członów powoli zmienia się w czasie, drugi zaś szybko oscyluje, zaś jego mianownik jest dużo większy od mianownika pierwszego. W takim przypadku otrzymujemy przybliżone wyrażenie

$$p_n(t) \simeq 4|\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2\frac{\sin^2\left(\frac{t}{2\hbar}(E_k-E_n-\hbar\omega)\right)}{(E_k-E_n-\hbar\omega)^2}.$$

Dla $t\to\infty$ korzystamy ze wzoru

$$\lim_{y\to}\frac{\sin^2(xy)}{x^2y} = \pi\delta(x) \tag{6.50}$$

co daje

$$p_n(t) \simeq \frac{2\pi t}{\hbar}|\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2\delta(E_k-E_n-\hbar\omega). \tag{6.51}$$

Pochodna tej wielkości, czyli tempo przejścia ze stanu k do n, dane jest przez *złotą regułę Fermiego*, czyli

$$w_n(t) \simeq \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|\hat{V}|k\rangle|^2\delta(E_k-E_n-\hbar\omega). \tag{6.52}$$

Rozdział 7

Spin

7.1 Doświadczenie Sterna-Gerlacha

Doświadczenie Sterna-Gerlacha pokazuje, że wiązka elektronów przechodząca przez obszar, w którym występuje gradient pola magnetycznego, zawsze dzieli się na dwie części. Dzieje się tak niezależnie od własności kinetycznych tej wiązki. Wniosek, który nasuwa się na tej podstawie jest zaskakujący— otóż wydaje się, że elektron zawiera jakiś wewnętrzny moment magnetyczny, który oddziałuje z polem za pomocą Hamiltonianu (na razie piszemy bez daszków, stosując klasyczne rozumowanie i zapisując klasyczną energię oddziaływania)

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \tag{7.1}$$

Jeżeli pole zależy od położenia, pojawia się siła, która działa na elektrony. Kluczowa jest "dwoistość" tego zjawiska, to znaczy doświadczenie wskazuje, że elektron może mieć dwa różne momenty magnetyczne $\vec{\mu} = \pm\mu_0\vec{e}_z$. Da to, w efekcie, siłę działającą w przeciwnych kierunkach na każdą ze składowych, zgodnie z obserwowanymi wynikami. Wewnętrzny moment pędu elektronu jest "nie do wyhamowania", to znaczy nie jest on konsekwencją ruchu obrotowego żadnego ładunku. Stąd podejrzenie, które z czasem okazało się być wieloktornie zweryfikowaną hipotezą: na poziomie kwantowym cząstki opisujemy dodatkowym stopniem swobody (stanowiacym uzupełnie do tych występujących w fizyce klasycznej, jak masa czy ładunek), a jest nim *spin* (czy, jak mawiają w Krakowie, *kręt*).

Jako że spin zachowuje się tak jak tradycyjny moment pędu, wydaje się rozsądne, by opisywać go w mechanice kwantowej tak, jak opisujemy moment pędu cząstki nieklasycznej. Niemniej, na mocy równania (5.39a) jest oczywiste, że jeżeli ten stopień swobody ma dwa stany, to spin elektronu musi wynosić 1/2. Tylko wtedy można będzie otrzymać dwa rzuty, które oznaczymy przez $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Odpowiadające im stany własne operatora $\hat{s}_z$ będziemy oznaczać przez $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$.

Dramat spinu rozgrywa się w dwuwymiarowej przestrzeni Hilberta, rozpiętej przesz te dwa wektory, a oznaczanej przez $\mathcal{H}_2$. Dowolną macierz hermitowską działającą w tej przestrzeni możemy zapisać jako

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a & c+id \\ c-id & b \end{pmatrix}, \quad a, b, c, d \in \mathbb{R}. \tag{7.2}$$

Zauważmy, że każdą taką macierz możemy rozpisać przy pomocy hermitowskich "operatorów bazo-

wych", czyli

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbb{1}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{7.3}$$

Pierwsze trzy nazywamy "macierzami Pauliego". Czwarta to oczywiście identyczność. Macierz $\hat{A}$ możemy przedstawić jako

$$\hat{A} = c\hat{\sigma}_x + d\hat{\sigma}_y + \frac{1}{2}(a-b)\hat{\sigma}_z + \frac{1}{2}(a+b)\hat{\mathbb{1}}. \tag{7.4}$$

Kwestią umowną jest to, której z macierzy Pualiego przypiszemy wektory $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$. Jeżeli ustalimy, zgodnie z zazwyczaj stosowaną konwencją, że są to stany własne operatora z-towego, to zapisujemy

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{7.5}$$

Mamy wtedy, rzecz jasna

$$\hat{\sigma}_z|\uparrow\rangle = +1|\uparrow\rangle, \quad \hat{\sigma}_z|\downarrow\rangle = -1|\downarrow\rangle. \tag{7.6}$$

Aby nadać tym operatorom sens analogiczny do operatorów momentu pędu, wprowadzamy operatory spinu, które powstają poprzez pomnożenie macierzy Pauliego przez $\frac{1}{2}\hbar$. Wtedy wartości własne powstałych operatorów $\hat{s}_i$ $(i = x, y, z)$ wynoszą $\pm\frac{1}{2}\hbar$, tak jak należy oczekiwać od połówkowego momentu pędu.

Łatwo się przekonać, że macierze Pauliego spełniają następujące reguły

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sum_k \hat{\sigma}_k, \quad \{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = 2\hat{\mathbb{1}}\delta_{ij}, \quad \mathrm{Tr}\,[\hat{\sigma}_i] = 0. \tag{7.7}$$

Niekomutowanie macierzy Pauliego oznacza, że nie da się przygotować elektronu w takim stanie, by spin był określony we wszystkich kierunkach na raz.

Zauważmy, że wektory własne, na przykład x-owej macierzy Pauliego dane są przez

$$|\uparrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \tag{7.8}$$

Prawdopodobieństwo tego, że cząstkę przygotowaną w stanie $|\uparrow\rangle_x$ znajdziemy w którymś z z-towych stanów własnych, wynosi 1/2, jest ona zatem zupełnie niespolaryzowana w tej bazie.

7.2 Atom wodoru w polu magnetycznym

Wprowadziwszy pojęcie spinu możemy zastanowić się nad tym, jak cząstka obdarzona spinem i (ewentualnie) ładunkiem zachowuje się w zewnętrznym polu elektromagnetycznym. Zacznijmy od przywołania Hamiltonianu minimalnego sprzężenia w fizyce klasycznej, który ma postać

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} - e\varphi, \tag{7.9}$$

gdzie $\vec{A}$ jest potencjałem wektorowym, zaś φ skalarnym pola elektromagnetycznego. Jest to najprostrza postać sprzężenia naładowanej cząstki z polem, dająca poprawne równania ruchu (to jest siłę Lorentza) oraz niezmienniczość ze względu na zmianę cechowania, czyli transformację

$$\varphi \to \varphi - \partial_t\chi, \quad \vec{A} \to \vec{A} + \nabla\varphi, \tag{7.10}$$

która, jak wiemy, nie zmienia pól EM. W przypadku skalarnej (to jest nieposiadającej spinu) cząstki naładowanej, postulujemy, że odpowiadające równaniu (7.9) równanie Schrödingera będzie miało postać

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{r},t) = \left(\frac{(-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2}{2m} - e\varphi + V(\vec{r})\right)\phi(\vec{r},t). \tag{7.11}$$

Kolejnym etapem jest dodanie spinu, który sprzęga się z polem magnetycznym analogicznie do tego, jak sprzęga się moment magnetyczny w klasycznej fizyce. Dla cząstki o spinie 1/2, spinowa przestrzeń Hilberta jest dwuwymiarowa, możemy zatem napisać

$$i\hbar\partial_t \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix} = \left(\frac{(-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2}{2m} - e\varphi + \frac{e\hbar}{2m}\hat{\vec{\sigma}}\cdot\vec{B}\right) \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix}. \tag{7.12}$$

Można wykazać (**ćwiczenia**), że równanie to jest—z dokładnością do fazy—niezmiennicze ze względu na transformację cehcowania, dodając wyłącznie czynnik fazowy

$$\begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix} e^{i\frac{i}{\hbar}e\chi}. \tag{7.13}$$

7.2.1 Przykład 1

Rozważmy teraz prosty przypadek, gdy pole elektromagnetyczne składa się wyłącznie z jednorodnego pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi z. Wtedy $\varphi = 0$, zaś $\hat{A} = (-By, 0, 0)$ (jest to jedno z możliwych cechowań). Równanie Pauliego rozsprzęga się wtedy na dwie niezależnie ewoluujące rzuty spinu. Na przykład dla składowej $\psi_\rightarrow$ otrzymujemy

$$i\hbar\partial_t\psi_\uparrow(\vec{r},t) = \left(\frac{(-i\hbar\partial_x - eBy)^2 - \hbar^2\partial_y^2 - \hbar^2\partial_y^2}{2m} + \frac{e\hbar}{2m}B\right)\psi_\uparrow(\vec{r},t). \tag{7.14}$$

Poszukujemy rozwiązania równania stacjonarnego w postaci

$$\psi_\uparrow(\vec{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z yz}\Upsilon(y), \tag{7.15}$$

co prowadzi do równania

$$\left[-\frac{\hbar^2\partial_y^2}{2m} + \frac{e^2B^2}{2m}\left(y - \frac{p_x}{eB}\right)\right]\Upsilon(y) = \left(E - \frac{e\hbar B}{2m} - \frac{p_z^2}{2m}\right)\Upsilon(y). \tag{7.16}$$

Rozpoznajemy od razu Hamitlonian jednowymiarowego uscylatora harmonicznego, zatem energie w kierunku y będą skwantowane i dane przez

$$E_n = \frac{e\hbar B}{m}\left(n + \frac{3}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2m}, \tag{7.17}$$

które — jak widać — nie zależą od p_x.

7.2.2 Przykład 2

Dla ilustracji dynamiki spinu (która w powyższym przypadku była "zamrożona"), rozważmy sytuację, gdy cząstka nie posiada ładunku, niemniej posiada wewnętrzny moment magnetyczny μ (na przykład neutron), który sprzęga się ze stałym polem $\vec{B}$. Na mocy ogólnego równania Pauliego (7.12) otrzymujemy

$$i\hbar\partial_t \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{\mu}{2}\hat{\vec{\sigma}}\cdot\vec{B}\right) \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix}. \tag{7.18}$$

Możemy, przez analogię do obrazu oddziaływania, "odwirować" część swobodną i poszukiwać rozwiązania w postaci

$$\begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(t) \\ \psi_\downarrow(t) \end{bmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r}-\frac{p^2}{2m}t\right)} \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\vec{r},t) \\ \psi_\downarrow(\vec{r},t) \end{bmatrix}. \tag{7.19}$$

Otrzymujemy następujące związki dynamiczne

$$\begin{bmatrix} \psi_\uparrow(t) \\ \psi_\downarrow(t) \end{bmatrix} = e^{i\frac{\mu t}{2\hbar}\hat{\vec{\sigma}}\cdot\vec{B}} \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(0) \\ \psi_\downarrow(0) \end{bmatrix}. \tag{7.20}$$

Widzimy, że operator działający na spinor jest operatorem obrotu spinu wokół osi wyznaczonej przez $\vec{B}$. Zatem spin ewoluuje w jedyny możliwy sposób: obraca się, a zjawisko to nazywamy precesją spinu.

- ew. faza Berry'ego (efekt Aharonova-Bohma)

7.3 Dodawanie momentu pędu

Przechodzimy teraz do ostatniego ze spinowych zagadnień, czyli do problemu dodawania spinu czy orbitalnego momentu pędu. W tym celu rozważymy najprostszy możliwy przypadek, czyli dwie cząstki o spinie $s = 1/2$ każda. Zadajemy sobie pytanie: gdyby cząstki te traktować jako dwie części jednego układu, jaki jest całkowity spin i możliwe jego rzuty? Zauważmy, że zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej, całkowita przestrzeń Hilberta dwu cząstek jest iloczynem tensorowym każdej z nich, zatem oznaczając przez $\mathcal{H}_2$ dwuwymiarową przestrzeń rozpinaną przez jednocząstkowe wektory $|s = 1/2, m_s = \pm 1/2\rangle \equiv \pm 12$ otrzymujemy

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_2, \quad \dim \mathcal{H} = 4. \tag{7.21}$$

Oczywiście, przestrzeń tę można rozpiąć przed dowolną kombinację iloczynów jednocząstkowych wektorów bazowych, na przykład

$$|\psi_i\rangle = |\pm 1/2, \pm 1/2\rangle, \quad i = 1 \ldots 4. \tag{7.22}$$

Niemniej, istnieje pewna wyróżniona baza, którą tworzą wektory własne kwadratu operatora całkowitego momentu pędu

$$\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2. \tag{7.23}$$

Kwadrat tego operatora to

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{s}_1^2 \otimes \hat{\mathbb{1}}_2 + \hat{s}_2^2 \otimes \hat{\mathbb{1}}_1 + 2\hat{\vec{s}}_1 \otimes \hat{\vec{s}}_2. \tag{7.24}$$

Zauważmy teraz, że człon mieszany ma postać

$$\hat{\vec{s}}_1 \otimes \hat{\vec{s}}_2 = \hat{s}_x^{(1)} \otimes \hat{s}_x^{(2)} + \hat{s}_y^{(1)} \otimes \hat{s}_y^{(2)} + \hat{s}_z^{(1)} \otimes \hat{s}_z^{(2)}. \tag{7.25}$$

Korzystamy teraz ze związków

$$\hat{s}_x^{(i)} = \frac{1}{2}\left(\hat{s}_+^{(i)} + \hat{s}_-^{(i)}\right), \quad \hat{s}_y^{(i)} = \frac{1}{2i}\left(\hat{s}_+^{(i)} - \hat{s}_-^{(i)}\right), \tag{7.26}$$

by otrzymać

$$\hat{s}_x^{(1)} \otimes \hat{s}_x^{(2)} + \hat{s}_y^{(1)} \otimes \hat{s}_y^{(2)} = \frac{1}{2}\hat{s}_+^{(1)} \otimes \hat{s}_-^{(2)} + \frac{1}{2}\hat{s}_-^{(1)} \otimes \hat{s}_+^{(2)}. \tag{7.27}$$

Zatem ostateczne wyrażenie na kwadrat operatora całkowitego momentu pędu przyjmuje postać

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 \otimes \hat{\mathbb{1}}_2 + \hat{s}_2^2 \otimes \hat{\mathbb{1}}_1 + \hat{s}_+^{(1)} \otimes \hat{s}_-^{(2)} + \hat{s}_-^{(1)} \otimes \hat{s}_+^{(2)} + 2\hat{s}_z^{(1)} \otimes \hat{s}_z^{(2)}. \tag{7.28}$$

Zadziałajmy tym operatorem na stan $|\psi\rangle = |1/2, 1/2\rangle$. Mamy

$$\hat{S}^2|1/2,1/2\rangle = \left[2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) + \frac{1}{2}\right]|1/2,1/2\rangle = 2|1/2,1/2\rangle. \tag{7.29}$$

Jest to zatem stan własny operatora $\hat{S}^2$ o wartości własnej $S = 1$. Następnie zbadajmy jego rzut na oś z, czyli

$$\hat{S}_z|1/2,1/2\rangle = \left[\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}\right]|1/2,1/2\rangle = |1/2,1/2\rangle. \tag{7.30}$$

Identyfikujemy zatem ten stan, jako stan własny

$$|1/2,1/2\rangle \leftrightarrow |S = 1, m_S = 1\rangle. \tag{7.31}$$

Kolejne dwa stany własne o $S = 1$ konstruujemy poprzez zadziałanie operatorem obniżającym, czyli

$$\hat{S}_-|S=1,m_S=1\rangle = \left(\hat{s}_-^{(1)} + \hat{s}_-^{(2)}\right)|1/2,1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|-1/2,1/2\rangle + |-1/2,1/2\rangle\right). \tag{7.32}$$

Można się przekonać, że jest to stan własny o $m_S = 0$. Jeszcze jedno obniżenie daje stan o $m_s = -1$, zatem mamy "tryplet" stanów o $S = 1$

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow |S=1,m_S=1\rangle \tag{7.33a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right) \leftrightarrow |S=1,m_S=0\rangle \tag{7.33b}$$

$$\left|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \leftrightarrow |S=1,m_S=-1\rangle. \tag{7.33c}$$

Łatwo się przekonać, że jedynym możliwym stanem, który jest ortogonalny do tej trójki jest "singlet", który daje

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle - \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle\right) \leftrightarrow |S=0,m_S=0\rangle. \tag{7.34}$$

Procedurę pokazaną powyżej można uogólnić na parę cząstek o momentach pędu j_1 i j_2. Analogicznie do dwu połówkowych spinów, mamy

$$|j_j, j_2\rangle \leftrightarrow |J = j_1 + j_2, m_J = j_1 + j_2\rangle. \tag{7.35}$$

Pozostałe stany z tej podprzestrzeni (o ustalonym J) otrzymujemy działając operatorem obniżającym rzut. Na przykład

$$\frac{1}{\sqrt{J}}\left(\sqrt{j_1}\,|j_1 - 1, j_2\rangle + \sqrt{j_2}\,|j_1, j_2 - 1\rangle\right) \leftrightarrow |J = j_1 + j_2, m_J = j_1 + j_2 - 1\rangle. \tag{7.36}$$

By przejść do innej podprzestrzeni, postulujemy stan prostopadły do powyższego i łatwo identyfikujemy go następująco

$$\frac{1}{\sqrt{J}}\left(\sqrt{j_2}\,|j_1 - 1, j_2\rangle - \sqrt{j_1}\,|j_1, j_2 - 1\rangle\right) \leftrightarrow |J = j_1 + j_2 - 1, m_J = j_1 + j_2 - 1\rangle. \tag{7.37}$$

Procedurę tę można kontytuować aż otrzymamy pełen rozkład przestrzeni Hilberta w postaci sumy prostej

$$j_1 \otimes j_2 = |j_1 - j_2| \oplus |j_1 - j_2| + 1 \oplus \ldots \oplus j_1 + j_2. \tag{7.38}$$

Tym sposoobem kończymy rozważania o spinie i momentu pędu i przechodzimy do zagadnień związanych z informacją kwantową.

Rozdział 8

Macierz gęstości

Już w poprzednim rozdziale, w ramach dyskusji o spinie, rozważaliśmy układy dwucząstkowe i skorzystaliśmy z faktu, że przestrzeń Hilberta jest iloczynem tensorowym przestrzeni jednocząstkowych. Rozważmy teraz układ składający się z dwu części, które ozaczać będziemy przez A i B. Całkowita przestrzeń Hilberta jest iloczynem tensorowym

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B. \tag{8.1}$$

Rozpinana jest ona przez wektory będące iloczynem tensorowym wektorów $|\psi_n^{(A)}\rangle \in \mathcal{H}_A$ i $|\phi_m^{(B)}\rangle \in \mathcal{H}_B$ z każdej podprzestrzeni, na przykład tworzących bazy ortonormalne, czyli

$$|n,m\rangle \in \mathcal{H}: \quad |n,m\rangle = |\psi_n^{(A)}\rangle \otimes |\phi_m^{(B)}\rangle \tag{8.2a}$$

$$\sum_n |\psi_n^{(A)}\rangle\langle\psi_n^{(A)}| = \hat{\mathbb{1}}^{(A)}, \quad \langle\psi_n^{(A)}|\psi_{n'}^{(A)}\rangle = \delta_{nn'} \tag{8.2b}$$

$$\sum_m |\psi_m^{(B)}\rangle\langle\phi_m^{(B)}| = \hat{\mathbb{1}}^{(B)}, \quad \langle\phi_m^{(B)}|\phi_{m'}^{(B)}\rangle = \delta_{mm'}. \tag{8.2c}$$

Rozważmy teraz obserwablę, która działa tylko na podprzestrzeni A, zaś stopnie swobody związane z B pozostawia nietknięte. Obserwabla taka będzie miała postać

$$\hat{\mathcal{O}}_{AB} = \hat{\mathcal{O}}^{(A)} \otimes \hat{\mathbb{1}}^{(B)}. \tag{8.3}$$

W następnym kroku policzmy jej wartość oczekiwaną na dowolnym stanie $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, który zawsze możemy zapisać jako

$$|\psi\rangle = \sum_{nm} a_{nm}|nm\rangle, \quad \sum_{nm} |a_{nm}|^2 = 1. \tag{8.4}$$

Mamy

$$\langle\hat{\mathcal{O}}_{AB}\rangle \equiv \langle\psi|\hat{\mathcal{O}}_{AB}|\psi\rangle = \sum_{nm}\sum_{nn'} a^*_{n'm'}a_{nm}\langle n'm'|\hat{\mathcal{O}}^{(A)} \otimes \hat{\mathbb{1}}^{(B)}|nm\rangle. \tag{8.5}$$

Zauważamy teraz, że jedynka operatorowa działająca w podprzestrzeni B sprawia, że $\langle m'|$ spotyka się z $|m\rangle$, a jako że stany te są ortonormalne, otrzymujemy

$$\langle\hat{\mathcal{O}}_{AB}\rangle = \sum_{nn'}\sum_{m} a^*_{n'm}a_{nm}\langle n'|\hat{\mathcal{O}}^{(A)}|n\rangle. \tag{8.6}$$

Wprowadźmy teraz oznaczenie

$$\varrho_{nn'} \equiv \sum_m a^*_{n'm} a_{nm}. \tag{8.7}$$

Widać od razu, że zachodzi

$$\varrho^*_{nn'} = \sum_m a_{n'm} a^*_{nm} = \varrho_{n'n}. \tag{8.8}$$

W kolejnym kroku zauważamy, że powyższą średnią można wyrazić w następujący sposób

$$\langle \hat{\mathcal{O}}_{AB} \rangle = \sum_{n''} \langle n''| \sum_{nn'} \varrho_{nn'} |n\rangle\langle n'| \hat{\mathcal{O}}^{(A)} |n''\rangle \tag{8.9}$$

a to dlatego, że gdy $\langle n''|$ trafia na $|n\rangle$, wykonuje się $\delta_{nn''}$ i sumowanie po n'' znika. Powyższe "obłożenie" operatora działającego w podprzestrzeni $\mathcal{H}_A$ to nic innego jak ślad tego operatora (czyli suma elementów diagonalnych). Możemy zatem zapisać to wyrażenie jako

$$\langle \hat{\mathcal{O}}_{AB} \rangle = \mathrm{Tr}\left[\hat{\varrho}_A \hat{\mathcal{O}}^{(A)} \right], \tag{8.10}$$

gdzie wprowadziliśmy jeden z fundamentalnych obiektów mechaniki kwantowej, czyli macierz gęstości, daną wzorem

$$\hat{\varrho}_A = \sum_{nn'} \varrho_{nn'} |n\rangle\langle n'|. \tag{8.11}$$

Jak widać, jest to operator działający na wektory w podprzestrzeni $\mathcal{H}_A$ i mający następujące własności. Po pierwsze, na mocy związku (8.8)

$$\hat{\varrho}^\dagger_A = \sum_{nn'} \varrho^*_{nn'} |n'\rangle\langle n| = \sum_{nn'} \varrho_{n'n} |n'\rangle\langle n| = \hat{\varrho} \quad \Rightarrow \quad \hat{\varrho}^\dagger_A = \hat{\varrho}_A, \tag{8.12}$$

czyli $\hat{\varrho}_A$ jest operatorem hermitowskim. Po drugie,

$$\mathrm{Tr}\left[\hat{\varrho}_A\right] = \sum_{n''} \langle n''| \left(\sum_{nn'} \varrho_{nn'} |n'\rangle\langle n| \right) |n''\rangle = \sum_n \varrho_{nn} = \sum_{nm} |a_{nm}|^2 = 1. \tag{8.13}$$

Jest to zatem operator unormowany, ponadto jego elementy na diagonali są nieujemne, bo $\varrho_{nn} = |a_{nm}|^2 \geqslant 0$. Jako że sumują się one do jedynki, można im nadać interpretację prawdopowdobieństwa. Podsumowując, macierz gęstości to operator hermitowski, $\hat{\varrho}_A \geqslant 0$ (operator nieujemnie określony), oraz o unormowanym śladzie. Ostatnim krokiem jest diagonalizacja $\hat{\varrho}_A$, czyli doprowadzenie macierzy gęstości (co zawsze jest możliwe dla operatorów hermitowskich) do postaci

$$\hat{\varrho}_A = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|, \quad \sum_n p_n = 1, \ p_n \geqslant 0 \ \forall n. \tag{8.14}$$

Jeżeli tylko dla jednej wartości indeksu, n_0, odpowiadające mu p_{n_0} jest niezerowe, to musi ono wynosić 1, zatem macierz gęstości sprowadza się wtedy do

$$\hat{\varrho}_A = |n_0\rangle\langle n_0|. \tag{8.15}$$

W tym przypadku $\hat{\varrho}_A$ niesie tyle samo informacji co samo $|n_0\rangle$ i mówimy wtedy, że jest to macierz gęstości stanu czystego. Jeżel $p_n \neq 0$ co najmnej dla dwu wartości n, nie da się przedstawić $\hat{\varrho}_A$w postaci operatora rzutowego na pojedynczy stan czysty, jest to zatem struktura inna, bardziej złożona od każdego ze stanów z osobna. Mówimy wtedy, że operator $\hat{\varrho}_A$ reprezentuje macierz gęstości stanu mieszanego.

Z powyższych obserwacji wynikają zasadnicze konsekwencje dla interpretacji tego obiektu. Zanim do nich przejdziemy, prześledźmy to, jak doszliśmy do definicji macierzy gęstości (8.11). Zaczęliśmy od stanu (8.4), następnie założyliśmy, że obserwabla "dotyka" tylko stopni swobody związanych z A [patrz równanie (8.3)] by ostatecznie dostać macierz gęstości podukładu A, tak jak w równaniu (8.11). Obiekt ten często nazywamy "zredukowaną macierzą gęstości". Pochodzenie tej nazwy jest następujące. Zauważmy, że macierz gęstości $\hat{\varrho}_A$ można otrzymać w następujących krokach. Najpierw bierzemy stan czysty z równania (8.4) i konstruujemy z niego operator rzutowy

$$|\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{nm}\sum_{n'm'} a_{nm}a^*_{n'm'}|nm\rangle\langle n'm'|. \tag{8.16}$$

Następnie policzmy ślad tej wielkości po stopniach swobody związanych z B. Mamy

$$\mathrm{Tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\right]_B = \sum_{m''}\langle m''|\sum_{nm}\sum_{n'm'} a_{nm}a^*_{n'm'}|nm\rangle\langle n'm'||m''\rangle = \sum_{nn'}\sum_{m} a_{nm}a^*_{n'm}|n\rangle\langle n|. \tag{8.17}$$

Przypomnijmy, że zdefiniowaliśmy $\sum_m a_{nm}a^*_{n'm} \equiv \varrho_{nn'}$, zatem powyższe wyrażenie to po prostu macierz gęstości podukładu A. Zachodzi zatem

$$\hat{\varrho}_A = \mathrm{Tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\right]_B. \tag{8.18}$$

Zatem operację śladowania po pewnych stopniach swobody (w tym przypadku B) można rozumieć jako "zapominanie" o tym podukładzie, ewentualnie jako konsekwencję braku do niego dostępu. Powstaje w ten sposób operator, który opisuje tylko część podukładu, stąd mówimy, że jest to zredukowana (względem całości) macierz gęstości.

8.1 Dodatkowe uwagi

8.1.1 Splątanie i stan separowalny

Po tym, jak wprowadziliśmy pojęcie stanu mieszanego możemy zmierzyć się z jednym z ważnych pojęć, które pojawia się w ramach opsiu układów kwantowych. Dla stanów czystych sprawa jest prosta. Stanem separowalnym (produktowym) nazywamy takie $|\psi\rangle$, które można przedstawić w postaci

$$|\psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle. \tag{8.19}$$

Stan, którego nie da się zapisać w tej postaci nazywamy stanem splątanym.

Dla stanów mieszanych, sytuacja jest bardziej złożona. Co prawda natychmiast narzuca się definicja stanu separowalnego jako takiego, który możemy przedstawić jako iloczyn macierzy gęstości każdego z podukładów

$$\hat{\varrho} = \hat{\varrho}_A \otimes \hat{\varrho}_B. \tag{8.20}$$

Niemniej definicja ta nie dopuszcza istnienia klasycznych korelacji między podukładami. Przez taki związek rozumiemy sytuację, gdy na A i B mierzone są w i-tym doświadczeniu wielkości $I_A^{(i)}$ oraz

$I_B^{(i)}$, a następnie ich iloczyn uśredniany jest po zespole statystycznym $n \to \infty$ powtórzeń pomiaru. Układ klasycznie skorelowany to taki, gdy

$$\langle I_A I_B \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} I_A^{(i)} I_B^{(i)} \xrightarrow{n\to\infty} \int d\alpha I_A(\alpha) I_B(\alpha) p(\alpha), \tag{8.21}$$

gdzie $p(\alpha)$ jest rozkładem prawdopodobieństwa zmiennej losowej α. Gdy $p(\alpha) = \delta(\alpha - \alpha_0)$, układ jest nieskorelowany. Łatwo się przekonać, że jeżeli stan możemy zapisać w postaci

$$\hat{\varrho} = \int d\alpha p(\alpha) \hat{\varrho}_A(\alpha) \otimes \hat{\varrho}_B(\alpha), \tag{8.22}$$

wtedy funkcja korelacji policzona na tym stanie, która zgodnie z definicją wynosi

$$\langle I_A I_B \rangle = \mathrm{Tr}\left[\hat{A} \otimes \hat{B}\hat{\varrho}\right] = \int d\alpha p(\alpha) \mathrm{Tr}\left[\hat{A}\hat{\varrho}_A(\alpha)\right]_A \mathrm{Tr}\left[\hat{B}\hat{\varrho}_B(\alpha)\right]_B \tag{8.23}$$

jest postaci takiej, jak w równaniu (8.21). Stąd rozszerzenie definicji stanów separowalnych w przypadku stanów mieszanych na wszystkie dwuczęściowe macierze gęstości postaci (8.22). Jeżeli $\hat{\varrho}$ nie da sie zapisać w ten sposób, mówimy że układ jest splątany.

Detekcja splątania

W wielu przypadkach ważne jest, by znać odpowiedź na pytanie: czy dany stan jest splątany. W przypadku stanów czystych, sprawa jest stosunkowo prosta. Jeżeli stan jest w postaci iloczynowej, jak w równaniu (8.19), wystarczy wykonać ślad po jednym z podukładów (na przykład B), by otrzymać

$$\hat{\varrho}_A = |\psi_A\rangle\langle\psi_A|, \tag{8.24}$$

zatem stan czysty. A zatem, jeżeli stan zredukowany jest mieszany, oznacza to, że nie miał on wyjściowo postaci iloczynowej, był zatem splątany.

Sytuacja dramatycznie się komplikuje, gdy stan $\hat{\varrho}$ jest mieszany. Dla przypadku $A + B$, to znaczy gdy chcemy przekonać się o istnieniu splątania między dwoma podukłaami, możemy zastosować kryterium PPT (Positive Partial Transpose) zwane również kryterium Peresa-Horodockiego. Mianowicie, jeżeli stan jest separowlany, czyli postaci (**??**), to wykonanie częściowej transpozycji na podprzestrzeni B, czyli

$$\hat{\varrho}^{T_B} = \int d\alpha p(\alpha) \hat{\varrho}_A(\alpha) \otimes \left(\hat{\varrho}_B(\alpha)\right)^{T_B}, \tag{8.25}$$

nie dotyka stopni swobody A. Jeżeli odśladujemy stopnie swobody związane z B, otrzymujemy wtedy

$$\hat{\tilde{\varrho}}_A = \mathrm{Tr}\left[\hat{\varrho}^{T_B}\right]_B = \int d\alpha p(\alpha) \hat{\varrho}_A(\alpha). \tag{8.26}$$

Jest to nadal zwykła macierz gęstości, więc w szczególności jej wartości własne są nieujemnie. Jeżeli w wyniku tej procedury (częściowa transpozycja + częsciowy ślad) otrzymujemy operator działający na $\mathcal{H}_A$, który ma co najmniej jedną ujemną wartość własną, wnioskujemy, że nie mógł być on postaći (8.22), a zatem był splątany.

Niestety, w większości przypadków, z jakimi mamy do czynienia w pracy doświadczalnej i teoretycznej, układy nie mają binarnej struktury i wykrycie splątania staje się znacznie trudniejsze.

8.1.2 Sprzęganie z otoczeniem

Zauważmy, że gdy pełen $(A+B)$ stan początkowy jest separowalny (więcej o tym pojęciu jeszcze w tym rozdziale), czyli można go zapisać jako

$$|\psi\rangle = |n\rangle \otimes |m\rangle \tag{8.27}$$

to zredukowana macierz gęstości jest postaci

$$\hat{\varrho}_A = \mathrm{Tr}\left[|\psi\rangle\langle\psi|\right]_B = \sum_{m'} \langle m'||nm\rangle\langle nm||m'\rangle = |n\rangle\langle n|, \tag{8.28}$$

a zatem reprezentuje ona stan czysty. Można zatem podać następującą interpretację tego, czemu w opisie układów kwantowych pojawia się macierz gęstości. Wyobraźmy sobie, że A jest układem, na którym wykonywany jest pomiar/doświadczenie, zaś B reprezentuje jego całe otoczenie. Jeżeli układ wchodzi w kontakt z otoczeniem, niechybnie, jak się przekonamy, stan powstały w wyniku tego oddziaływania jest nieseparowalny, czyli nie można go przedstawić w postaci równania (8.27).

Gdy wykonujemy pomiar tylko na A i liczymy wartość średnią jakiejś obserwabli tak, jak zapisano w równaniu (8.3), nieseparowalny stan $|\psi\rangle$ doprowadzi do efektywnego opisu samego układu A przy pomocy stanów mieszanych. Zatem interpretacja pojawiania się macierzy gęstości wiąże się z oddziaływaniem układu z otoczeniem i wypływem części informacji. Jej utrata prowadzi do bardziej złożonego, względem stanów czystych, i "brudnego" opisu układów kwantowych.

8.1.3 Interpretacja probabilistyczna

Na macierz gęstości można również spojrzeć z innej perspektywy. Mianowicie przywołajmy jej rozkład spektralny, czyli wyrażenie

$$\hat{\varrho}_A = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|. \tag{8.29}$$

Często spotyka się takie wyjaśnienie: czasem nie wiemy, jaki stan czysty $|n\rangle$ został przygotowany (na przykład dlatego, że nie mamy pełnej informacji dotyczącej tego, jak działają nasze urządzenia laboratoryjne). Niemniej, jeżeli jesteśmy w stanie określić prawdopodobieństwo p_n tego, że powstaje $|n\rangle$ (choćby na podstawie tego, że wiemy jakie są fluktuacje pola magnetycznego albo fazy lasera), to stosujemy opis statystyczny, który utożsamiamy z wyrażeniem (8.29). Głębszego uzasadnienia tego, że to właśnie macierz gęstości jest odpowiednim opisem w takim przypadku, dostarcza kwantowa mechanika statystyczna.

8.1.4 Macierz gęstości qubitu

Pewną szczególną macierzą gęstości, ważną dla dziedzin takich jak optyka kwantowa, fizyka ciała stałego czy szeroko pojęta informacja kwantowa, jest macierz gęstości qubitu, czyli układu dwupoziomowego, którego przestrzeń Hilberta rozpinana jest przez dwa wektory

$$\mathcal{H}_2 = \mathrm{span}\left(|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\right). \tag{8.30}$$

Macierz taką zawsze możemy zapisać w postaci

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+n_z & n_x+in_y \\ n_x-in_y & 1-n_z \end{pmatrix}, \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{R}. \tag{8.31}$$

Dzięki przedstawieniu $\hat{\varrho}$ w tej postaci zapewniliśmy, że jej ślad jest 1. Natomiast nieujemność wartości własnych otrzymujemy z równania wiekowego, czyli

$$(1+n_z-2\lambda)(1-n_z-2\lambda)-n_x^2-n_y^2=0 \Rightarrow 4\lambda^2-4\lambda+1-n^2=0, \tag{8.32}$$

gdzie $n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$. Stąd otrzymujemy

$$\lambda_\pm=\frac{1}{2}(1\pm n). \tag{8.33}$$

A zatem musi zachodzić $n\equiv\sqrt{n_x^2+n_y^2+n_z^2}\leqslant 1$. Gdy nierówność ta jest nasycona, stan jest czysty (gdyż wtedy $\lambda_-=0$). W ogólności możemy posłużyć się macierzami Pauliego z równania (7.3) by zapisać dowolną macierz gęstości qubitu w postaci

$$\hat{\varrho}=\frac{1}{2}\left(\hat{\mathbb{1}}+n_x\hat{\sigma}_x+n_y\hat{\sigma}_y+n_z\hat{\sigma}_z\right)=\frac{1}{2}\left(\hat{\mathbb{1}}+\vec{n}\hat{\vec{\sigma}}\right). \tag{8.34}$$

Wektor $\vec{n}$ nazywamy wektorem Blocha, a powyższa postać sprawia, że każdy stan qubitu możemy przedstawić na sferze (zwanej sferą Blocha) bądź w jej wnętrzu (wtedy jest to stan mieszany).

- o obrotach

Rozdział 9

Nierówności Bella

Wprowadziwszy pojęcia takie jak separowalność i splątanie, możemy przejść do dyskusji jednej z bardziej zagadkowych własności mechaniki kwantowej, opisywanej ilościowo przez "nierówności Bella". Nierówności te zostały sformułowane przez Johna Bella w 1964 roku i są pokłosiem dyskusji, jaka toczyła się w środowisku naukowym od 1935 roku, kiedy Einstein, Podolsky i Rosen (EPR) opublikowali pracę sugerującą, że opis rzeczywistości, jakiego dostarcza mechanika kwantowa, jest niekompletny. W tym samym roku Erwin Schrödinger wprowadził pojęcie splątania, do którego odwołuje się praca EPR.

Argument EPR był następujący. Wyobraźmy sobie dwuciałowy stan splątany

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n^{(A)}\rangle \otimes |\phi_n^{(B)}\rangle. \tag{9.1}$$

Załóżmy, mówią EPR, że "użytkownik" A postanawia dokonać pomiaru obserwabli w bazie rozpiętej przez wektory $|\psi_n^{(A)}\rangle$. Otrzymawszy wynik związany z operatotem rzutowym $|\psi_m^{(A)}\rangle\langle\psi_m^{(A)}|$, natychmiast rzutuje wynik w B na $|\phi_m^{(B)}\rangle$. Jeżeli A rozważałby ten stan w innej bazie

$$|\psi\rangle = \sum_n \tilde{a}_n |\tilde{\psi}_n^{(A)}\rangle \otimes |\tilde{\phi}_n^{(B)}\rangle. \tag{9.2}$$

i w niej wykonywałby pomiar, to natychmiast jego decyzja miałaby wpływ na możliwe wyniki w B. Wydaje się zatem, że splątanie dopuszcza "upiorne działanie na odległość" (jak to ujął Einstein). To z kolei łamie postulaty lokalnego realizmu, czyli:

• stan układu jest określony w momencie jego powstawania [*realizm*];

• lokalne decyzje podjęte w A nie mają natychmiastowego (czyli szybszego, niż zajęłoby dotarcie z A do B impulsowi świetlnemu) wpływu na wyniki pomiarów w B [*lokalność*].

EPR postulowali, że należy uzupełnić mechanikę kwantową o teorię spełniającą postulaty lokalnego realizmu. Innymi słowy twierdzili, że opis, jakiego dostarcza teoria kwantów, jest niekompletny.

Minęło aż 29 lat do momentu, gdy w 1964 roku John Bell bardzo prostym rachunkiem wykazał, że nie da się pogodzić niektórych wyników mechaniki kwantowej z żadną lokalnie realistyczną teorią. Tym samym wykluczył powrót do statej dobrej fizyki klasycznej. Przedstawimy tu jego argumenty w wersji zaproponowanej parę lat później przez Clausera, Horne'go, Shimonny'ego i Holtza (stąd mówimy o nierówności CHSH).

Załóżmy, na razie abstahując od mechaniki kwantowej, że A i B mierzą wielkości fizyczne I_A oraz I_B. Ponadto, by móc odwołać się do powyższego przykładu, dajmy im swobodę zmiany lokalnych

ustawień, takich jak dobór bazy, orientacja polaryzatora itp. Zatem pełne oznaczenie na mierzone wielkości to $I_A^{(n)}$ oraz $I_B^{(m)}$. Postulat realizmu oznacza, że nawet jeżeli wielkości mierzone zmieniają się od eksperymentu do eksperymentu, to nie jest to fundamentalna losowość układu, lecz wynik naszej niepełnej wiedzy o szczegółach przygotowania doświadczenia. Tę niewiedzę można odwzorować poprzez wprowadzenie zmiennej losowej λ (na przykład opisującej wynik rzutu monetą, w zależności od którego ustalane są własności układu).

Następnie, konstruujemy funkcję korelacji między wynikami w A i B rozumianą jako średnią po wielu pomiarach z iloczynu wyników. Jeżeli średnia ta spełnia postulat realizmu, to możemy zapisać ją w postaci

$$\mathbb{E}(n,m) = \int d\lambda p(\lambda) I_A^{(n)}(\lambda) I_B^{(m)}(\lambda). \tag{9.3}$$

Postulat realności "zakodowany" jest w tym, że lokalne ustawienia n i m nie mają na siebie — na wzajem — wpływu. Innymi słowy, I_A nie zależy od m i na wzajem. Celem poniższego rozumowania jest, po pierwsze, wykazanie, że pewna szczególna kombinacja $\mathbb{E}$ dla różnych ustawień może przyjmować wartości tylko z określonego przedziału, a, po drugie, układy kwantowe łamią te ograniczenia. Oznacza to tyle, że nie wszystkie korelacje kwantowe da się opisać przy pomocy funkcji (9.3).

Wyprowadzenie zaczyna się od założenia, że lokalne wyniki są binarne, czyli $I_{A/B} = \pm 1$. Odpowiada to wynikom pomiarów dla dwu cząstek o spinie $1/2$ każda, gdyż wartości własne macierzy Pauliego to właśnie ± 1. Następnie rozważamy po dwa możliwe ustawienia na podukład, czyli n i n' dla A oraz m i m' dla B i konstruujemy wielkość

$$\mathcal{C} = \mathbb{E}(n,m) + \mathbb{E}(n',m) - \mathbb{E}(n,m') + \mathbb{E}(n',m'). \tag{9.4}$$

Korzystając z postaci (9.3), otrzymujemy

$$\mathcal{C} = \int d\lambda p(\lambda) \left[\left(I_A^{(n)}(\lambda) + I_A^{(n')} \right) I_B^{(m)}(\lambda) + \left(I_A^{(n)}(\lambda) - I_A^{(n')}(\lambda) \right) I_B^{(m')}(\lambda) \right]. \tag{9.5}$$

Łatwo się przekonać, że jeżeli zawsze $I_A^{(n)}(\lambda) = I_A^{(n')}(\lambda)$, to wartość korelatora jest ograniczona przez $|\mathcal{C}| \leqslant 2$. Tak jest też dla $I_A^{(n)}(\lambda) = -I_A^{(n')}(\lambda)$ i dla wszystkich wartości pośrednich. Stąd otrzymujemy, że dla korelatora $\mathcal{C}$ spełniającego postulaty lokalnego realizmu zachodzi

$$|\mathcal{C}| \leqslant 2. \tag{9.6}$$

Wyrażenie to nazywamy nierównością Bella albo nierównością CHSH.

Kluczowe jest to, że istnieją stany kwantowe, które je łamią. Rozważmy układ dwu spinów $1/2$ (na przykład parę elektronów albo fotonów — wtedy rolę spinu odgyrwa polaryzacja) w stanie

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|+1,-1\rangle - |-1,+1\rangle \right), \tag{9.7}$$

gdzie $|\pm 1\rangle$ są stanami własnymi operatorów $\hat{\sigma}_z$. Lokalne obserwable niech będą parametryzowane kątami θ i ϕ i niech mają postać

$$\hat{I}_A^{(\theta)} = \hat{\sigma}_x^{(A)} \cos\theta + \hat{\sigma}_y^{(A)} \sin\theta \tag{9.8a}$$

$$\hat{I}_B^{(\phi)} = \hat{\sigma}_x^{(B)} \cos\phi + \hat{\sigma}_y^{(B)} \sin\phi. \tag{9.8b}$$

Funkcja korelacji, którą badamy, jest zatem średnią iloczynu tych operatorów policzoną na stanie (9.7) i ma postać

$$\mathbb{E}(\theta, \phi) = \left\langle \hat{I}_A^{(\theta)} \hat{I}_B^{(\phi)} \right\rangle . \tag{9.9}$$

Bezpośredni rachunek daje

$$\mathcal{C} = \mathbb{E}(0, \pi/4) + \mathbb{E}(\pi/2, \pi/4) - \mathbb{E}(0, -\pi/4) + \mathbb{E}(\pi/2, -\pi/4) = 2\sqrt{2}, \tag{9.10}$$

co łamie nierówność CHSH. Stąd wniosek: albo mechanika kwantowa albo lokalny realizm.