Stanisław Kryszewski

Instytut Fizyki Teoretycznej i Astrofizyki Uniwersytet Gdański

Mechanika Kwantowa

Skrypt dla studentów III–ego roku fizyki

Gdańsk 2002-2010

Spis treści

I CZĘŚĆ GŁÓWNA WYKŁADU

1	Cas	attri i falo
т	02ą 11	Fale alektromagnetyczne i fotony 1
	1.1	Analiza doświadczenia interforonewinogo Young'a
	1.2	1.2.1 Ekspervment pierwszy – jedna szczelina otwarta 2
		1.2.2 Eksperyment drugi – obje szczeliny otwarte
		12.3 Dyskusia opisu korpuskularnego 4
	1.3	Dualizm korpuskularno-falowy
	-	1.3.1 Podsumowanie omawianych doświadczeń
		1.3.2 Kwantowa unifikacja obu aspektów
		1.3.3 Dualizm korpuskularno-falowy
	1.4	Idea rozkładu spektralnego
		1.4.1 Dyskusja eksperymentu polaryzacyjnego
		1.4.2 Wnioski kwantowo-mechaniczne
n	E	leis folows i néwnonis Schnödingens
4	FU 9 1	Euplais foloure 1 rowname Schrödingera 12
	$\frac{2.1}{2.2}$	Funkcja latowa
	2.2	2.9.1 Uwagi i komontarza 14
		2.2.1 Uwagi i Komentaize
		2.2.2 Dalaga uwani i kamanta sentoungera
		2.2.6 Darške ukaji i koncentralize
	23	22.24 Obgomichi falowych 18
	2.0	2.3.1 Probabilistvezna interpretacia funkcii falowai
		2.3.2 Gestość i prad prawdopodobieństwa 20
	2.4	Stacionarne równanie Schrödingera 22
		2.4.1 Wprowadzenie 22
		2.4.2 Czastka swobodna
		2.4.3 Stany związane i rozproszeniowe
		2.4.4 Warunki ciagłości dla funkcji falowych
_	_	
3	Pod	Istawy formalizmu mechaniki kwantowej 30
	3.1	Przestrzeń funkcji falowych i operatory
		3.1.1 Przestrzeń funkcji falowych – przestrzeń Hilberta
		3.1.2 Operatory na przestrzeni tunkcji falowych
		3.1.3 Operatory hermitowskie
	3.2	Observable 1 pomiary
		3.2.1 Ubserwable
	9.9	3.2.2 Wyniki pomiarow i ich prawdopodobienstwa
	3.3	Wartosci oczekiwane 44 2.2.1 Durshwisi dodatkowa 46 46
	2 1	5.5.1 Dyskušja dodatkowa. Dyspersje
	5.4	Konstrukcja operatorow – obserwabii
		3.4.1 Operatory polozenia i petut
		3.4.3 Hamiltonian crastki 50
	3 5	Nawiasy Poissona i relacie komutacyjne Metoda kwantowanja 51
	0.0	
4	Róv	vnanie Schrödingera 53
	4.1	Zachowanie normy wektora stanu – funkcji falowej 53
	4.2	Równanie Schrödingera dla układu konserwatywnego
		4.2.1 Ewolucja w czasie dla stanu stacjonarnego
		4.2.2 Normowanie stacjonarnej funkcji falowej (4.25)
		4.2.3 Stan początkowy – stan własny hamiltonianu
		4.2.4 Uwagi o zachowaniu energii
	4.3	Ewolucja wartości oczekiwanej obserwabli

1

	4.4	4.3.1 $\langle A \rangle_t$ – liczbowa funkcja czasu4.3.2Równanie ruchu dla $\langle A \rangle_t$ Twierdzenie Ehrenfesta4.4.1Wyprowadzenie równań Ehrenfesta4.4.2Dyskusja. Granica klasyczna	$ \begin{array}{ccc} & 59 \\ & 60 \\ & 61 \\ & 61 \\ & 61 \\ & 63 \end{array} $
5	Zas	da nieoznaczoności	65
	5.1	Formalna zasada nieoznaczoności	. 00 61
		5.1.2 Zasada nieoznaczoności	. 67
		5.1.3 Warunki minimalizacji zasady nieoznaczoności	. 67
	5.2	Dyskusja i pewne zastosowania	. 68
		5.2.1 Ogólne sformułowanie	. 68
		5.2.2 Relacja nieoznaczoności położenie–pęd	. 68
	5.3	Zasada nieoznaczoności energia – czas	. 71
6	Wa	ny przykład – oscylator harmoniczny	73
	6.1	Wprowadzenie	. 73
	6.2	Stacjonarne rownanie Schrödingera dla oscylatora	. (4
		6.2.2 Zachowanie asymptotyczne	. 76
		6.2.3 Równanie dla funkcji $f(\xi)$. 77
	6.3	Rozwiązanie via konfluentna funkcja hipergeometryczna	. 77
		6.3.1 Konfluentne równanie hipergeometryczne. Rozwiązanie	. 77
		6.3.2 Dyskusja rozwiązań	. 78
		6.3.4 Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora	. 81
	6.4	Pewne zastosowania	. 82
		6.4.1 Element macierzowy operatora położenia	. 82
		6.4.2 Element macierzowy operatora pędu $\dots \dots \dots$. 83
		6.4.3 Elementy macierzowe $\langle k x^- n \rangle$ oraz $\langle k p^- n \rangle$. 88 . 85
7	Not	acja Diraca	87
7	Not 7.1	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu	87 . 87
7	Not 7.1 7.2	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu	87 . 87 . 88
7	Not 7.1 7.2 7.3	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu	87 - 87 - 88 - 89 - 89
7	Not 7.1 7.2 7.3	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy	87 - 87 - 88 - 89 - 89 - 90
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca	87 . 87 . 88 . 89 . 89 . 90 . 91
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego	87 87 88 88 89 90 91 91 91
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego	87 88 88 88 89 90 91 91 91 91
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca	87 . 87 . 88 . 88 . 90 . 91 . 91 . 91 . 92 . 92
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne Operatory hermitowskie – obserwable	87 87 88 88 89 90 91 91 91 91 92 92 92 93
7	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwable	87 87 88 88 89 90 91 91 91 92 92 92 93
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1 Operatory, kety i bra7.3.2 Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1 Definicja operatora sprzężonego7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwable	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 94
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Reg 8.1	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu . Kety i bra. Notacja Diraca . Operatory liniowe . 7.3.1 Operatory, kety i bra . 7.3.2 Operator rzutowy . Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca . 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego . 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego . 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady . 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne . Operatory hermitowskie – obserwable . Prezentacje w przestrzeni stanów Definicja reprezentacji . Val 1. Lutviering zmerundacji Diraca .	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 94 94 94 94
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne Operatory hermitowskie – obserwable rezentacje w przestrzeni stanów Definicja reprezentacji 8.1.1 Intuicyjne wprowadzenie 8.1.2	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 94 94 94 94 94
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne Operatory hermitowskie – obserwable rezentacje w przestrzeni stanów Definicja reprezentacji 8.1.1 Intuicyjne wprowadzenie 8.1.2 Relacje ortonormalności i zupełności Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 94 94 94 94 94 94 94 94 95 96
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełności8.2.1Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacje ketów i bra	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 92 92 92 92 92 92
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Reg 8.1 8.2	Acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne Operatory hermitowskie – obserwable rezentacje w przestrzeni stanów Definicja reprezentacji 8.1.1 Intuicyjne wprowadzenie 8.1.2 Relacje ortonormalności i zupełności Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów 8.2.1 Reprezentacje ketów i bra 8.2.2 Reprezentacja iloczynu skalarnego	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 92 94 94 94 94 94 94 94 94 94 95 96 96 96 97 96 97 97 97 97 97 97 97 97 97 97
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	Acja Diraca Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu Kety i bra. Notacja Diraca Operatory liniowe 7.3.1 Operatory, kety i bra 7.3.2 Operator rzutowy Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca 7.4.1 Definicja operatora sprzężonego 7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego 7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady 7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne Operatory hermitowskie – obserwable Strzezentacje w przestrzeni stanów Definicja reprezentacji 8.1.1 Intuicyjne wprowadzenie 8.1.2 Relacje ortonormalności i zupełności Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów 8.2.1 Reprezentacje ketów i bra 8.2.2 Reprezentacja iloczynu skalarnego 8.2.3 Uwagi o normowaniu	87 88 88 88 90 91 91 91 92 92 92 92 92 94 94 94 94 94 94 94 95 96 97 97 97 97 97 97 97 97 97 97
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablestructurePerzentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełności8.2.1Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja iloczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja $ \psi'\rangle = \hat{A} \psi\rangle$	87 88 88 88 90 91 91 91 91 92 92 92 92 92 94 94 94 94 94 94 94 94 94 94
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja iloczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.5Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatora sprzężonego8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja iloczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.5Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatora sprzężonego8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$ Operatory rutowe i rozkład spektralny obserwabli	$\begin{array}{c} 87\\ 88\\ 88\\ 88\\ 90\\ 90\\ 91\\ 90\\ 91\\ 91\\ 91\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja iloczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.5Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatora sprzężonego8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$ Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwabli8.3.1Projektory jednowymiarowe8.3.2Prestory piednowymiarowe	$\begin{array}{c} 87\\ 88\\ 88\\ 88\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hernitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hernitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja loczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.5Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatora sprzężonego8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$ Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwabli8.3.1Projektory jednowymiarowe8.3.2Projektory iednowymiarowe8.3.3Borkhad spektralny obserwabli	$\begin{array}{c} 87\\ 88\\ 88\\ 88\\ 88\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3 8.3	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operatory kety i bra7.3.1Definicja operatora sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.3Rusgi o normowaniu8.2.4Reprezentacja iloczynu skalarnego8.2.5Reprezentacja iloczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatora sprzężonego8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$ Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwabli8.31Projektory jednowymiarowe8.33Rozkład spektralny obserwabli8.33Rozkład spektralny obserwabli	$\begin{array}{c} 87\\ 88\\ 88\\ 88\\ 90\\ 90\\ 90\\ 91\\ 90\\ 91\\ 90\\ 91\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92\\ 92$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3 8.4	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwablecoperatory hermitowskie – obserwablerezentacje w przestrzeni stanówDefinicja reprzentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja i loczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja i loczynu operatorów8.2.5Reprezentacja i loczynu operatorów8.2.6Elementy macierzowe operatorów8.2.7Wyrażenie dla $\langle \phi \mid A \mid \psi \rangle$	$\begin{array}{c} 87\\ 88\\ 88\\ 88\\ 88\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90\\ 90$
8	Not 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 Rep 8.1 8.2 8.3 8.4	acja DiracaAbstrakcyjna przestrzeń wektorów stanuKety i bra. Notacja DiracaOperatory liniowe7.3.1Operatory, kety i bra7.3.2Operator rzutowySprzężenia hermitowskie w notacji Diraca7.4.1Definicja operatora sprzężonego7.4.2Własności sprzężenia hermitowskiego7.4.3Uwagi dodatkowe i przykłady7.4.4Notacja Diraca – reguły mnemotechniczneOperatory hermitowskie – obserwableOperatory hermitowskie – obserwablePefinicja reprezentacji8.1.1Intuicyjne wprowadzenie8.1.2Relacje ortonormalności i zupełnościReprezentacje ketów, bra oraz operatorów8.2.1Reprezentacja lioczynu skalarnego8.2.3Uwagi o normowaniu8.2.4Reprezentacja $ \psi'\rangle = \hat{A} \psi\rangle$ 8.2.5Reprezentacja $ \psi'\rangle = \hat{A} \psi\rangle$ 8.2.6Elementy macierzowe operatorów8.2.7Wyrażenie dla $\langle \varphi \hat{A} \psi \rangle$ 0.3.1Projektory wielowymiarowe8.3.2Projektory wielowymiarowe8.3.3Rozkład spektralny obserwabliNowa terminologia8.4.2Operatory vrutowe i reprezentacji U 8.4.2Operatory w reprezentacji U	$\begin{array}{c} 87\\ & 87\\ & 88\\ & 88\\ & 88\\ & 90\\ & 90\\ & 91\\ & 91\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 92\\ & 94\\ &$

~	P												
9	Kep	D	tacje położeniowa i pędowa										107
	9.1	Reprez	Definicia roprozentacji položeniowa		• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	. 107
		9.1.1 0.1.9	Europeia folowo w roprozontacji położeniowej		• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	107
		9.1.2 0.1.3	Operatory w reprezentacji položeniowej		• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	100
		9.1.3 0.1.4	Operator podu w reprezentacji položeniowej	• • •	• •	•••	• •	• •	• •	• •	·	• •	109
		9.1.4 0 1 5	Zasada odnowiedniości w reprezentacji położeniowej	• • •	• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	111
	9.2	Reprez	zasada odpowiedności w reprezentacji położeniowej		• •		• •	• •	•••	• •	•	• •	119
	9.3	Zwiaze	zek między reprezentacjami $ \vec{\mathbf{r}}\rangle$ i $ \vec{\mathbf{n}}\rangle$		• •		• •	• •	•••	• •	•	• •	112
	5.0	931	Wprowadzenie		•••	•••	• •	• •	•••	• •	•	•••	113
		9.3.2	Funkcie własne pedu w reprezentacji położeniowej		•••		• •		•••		·	•••	. 114
		9.3.3	Zmiana reprezentacii – parv fourierowskie								÷		. 116
		9.3.4	Czastka swobodna		•••								. 116
		9.3.5	Kłopoty interpretacyjne										. 117
			1 3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1										
10	Zup	ełny z	zbiór obserwabli komutujących										119
	$10.\bar{1}$	Twierd	dzenia matematyczne										. 119
	10.2	Zupełr	ny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK)										. 122
	10.3	Uwagi	i praktyczne										. 123
11	Post	tulaty	mechaniki kwantowej										125
	11.1	Postul	lat 1: wektor stanu		• •		• •	• •	•••		•		. 125
	11.2	Postul	lat 2: obserwable		• •		• •	• •	•••		•		. 126
	11.3	Postul	lat 3: wyniki pomiarów – wartości własne obserwabli		• •		• •	• •	• •	• •	·	• •	. 126
	11.4	Postul	lat 4: prawdopodobieństwo wyników pomiarowych	• • •	• •		• •	• •	•••	• •	•	• •	. 126
		11.4.1	Przypadek widma dyskretnego bez degeneracji		• •		• •	• •	• •	• •	·		. 127
		11.4.2	Przypadek widma dyskretnego z degeneracją		• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	. 127
	11 8	11.4.3	Przypadek widma ciągłego	• • •	• •		• •	• •	• •	• •	·	• •	. 128
	11.5	Postul	lat 5: pomiar – redukcja wektora stanu	• • •	• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	. 129
	11.0	Postul	lat 6: ewolucja w czasie – rownanie Schrödingera		• •		• •	• •	•••	• •	·	• •	. 130
12	Kwa	antowa	a teoria momentu pedu										131
12	Kwa 12.1	antowa Orbita	a teoria momentu pędu aluv moment pedu – wstep										131 131
12	Kwa 12.1	antowa Orbita 12.1.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp								•		131 . 131 . 131
12	Kwa 12.1	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		•••	•••	•••				•		131 . 131 . 131 . 132
12	Kwa 12.1	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp Podstawowe definicje Podstawowe definicje Relacje komutacyjne w operator moment pedu	••••	· · · ·	· · · ·	· · · ·		· ·	· · · ·	•	•••	131 . 131 . 131 . 132 . 133
12	Kwa 12.1 12.2	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp Podstawowe definicje Podstawowe definicje Relacje komutacyjne uy operator moment pędu Definicje i uwagi wstepne	· · · ·	· · · · · ·	· · · ·	· · · · ·	· · · ·	· · · ·	· · · · · ·		· · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133
12	Kwa 12.1 12.2	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp Podstawowe definicje Podstawowe definicje Relacje komutacyjne uy operator moment pędu Definicje i uwagi wstępne Belacie komutacyjne	· · · ·	· · · · · · ·	· · · ·	· · · · · ·	· · · · · ·	· · · ·	· · · · · ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · ·	· · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · ·	· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · ·		· · · · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136 . 137
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · ·	· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	Antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140
12	Kwa 12.1 12.2 12.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · ·		· · · · · ·	$\begin{array}{c} \textbf{131}\\ \cdot \ 131\\ \cdot \ 131\\ \cdot \ 132\\ \cdot \ 133\\ \cdot \ 133\\ \cdot \ 133\\ \cdot \ 135\\ \cdot \ 135\\ \cdot \ 135\\ \cdot \ 135\\ \cdot \ 136\\ \cdot \ 137\\ \cdot \ 139\\ \cdot \ 139\\ \cdot \ 139\\ \cdot \ 140\\ \end{array}$
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	· · · · · ·		· · · · · ·	<pre>131 . 131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140</pre>
12 13	 Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<		· · · · · ·	· · · · · ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140
12 13	 Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·		 . .<	· · · · · ·		· · · · · ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142
12 13	 Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·		 . .<			· ·	131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142 . 143
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos 13.2.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		· · · · · ·		 . .<						131 . 131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142 . 142 . 143 . 143
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		· · · · · · ·		 . .<						131 . 131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142 . 142 . 143 . 144
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		· · · · · ·		· ·						131 . 131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 135 . 136 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142 . 143 . 144 . 144
12	 Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3 	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.1 13.3.2	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp		· · · · · ·		 . .<						131 . 131 . 131 . 131 . 132 . 133 . 133 . 134 . 135 . 135 . 136 . 137 . 137 . 139 . 139 . 139 . 139 . 140 142 . 142 . 142 . 143 . 144 . 144 . 145
12	 Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3 	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólne 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.2 13.3.3	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp				 . .<						$\begin{array}{c} \textbf{131} \\ \cdot 131 \\ \cdot 131 \\ \cdot 132 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 134 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 136 \\ \cdot 137 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 140 \\ \hline \textbf{142} \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 143 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 145 \\ \cdot 146 \\ \end{array}$
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólnet 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.1 13.3.2 13.3.3 13.3.4	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp										$\begin{array}{c} \textbf{131} \\ \cdot 131 \\ \cdot 131 \\ \cdot 132 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 136 \\ \cdot 137 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 140 \\ \hline \textbf{142} \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 143 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 145 \\ \cdot 146 \\ \cdot 148 \end{array}$
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólnet 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.1 13.3.2 13.3.3 13.3.4 Harmon	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp										$\begin{array}{c} \textbf{131} \\ \cdot 131 \\ \cdot 131 \\ \cdot 132 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 134 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 136 \\ \cdot 137 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 140 \\ \hline \textbf{142} \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 143 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 144 \\ \cdot 145 \\ \cdot 146 \\ \cdot 148 \\ \cdot 150 \\ \hline \textbf{150} \end{array}$
12	Kwa 12.1 12.2 12.3 12.4 Orb 13.1 13.2 13.3	antowa Orbita 12.1.1 12.1.2 Ogólny 12.2.1 12.2.2 Wartos 12.3.1 12.3.2 12.3.3 12.3.4 12.3.5 Wekto 12.4.1 12.4.2 italny Ogólnet 13.1.1 Wartos 13.2.1 Orbita 13.3.1 13.3.2 13.3.3 13.3.4 Harmon 13.4.1	a teoria momentu pędu alny moment pędu – wstęp										$\begin{array}{c} \textbf{131} \\ \cdot 131 \\ \cdot 131 \\ \cdot 132 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 133 \\ \cdot 134 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 135 \\ \cdot 136 \\ \cdot 137 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 139 \\ \cdot 140 \\ \hline \textbf{142} \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 142 \\ \cdot 143 \\ \cdot 144 \\ \cdot 145 \\ \cdot 146 \\ \cdot 148 \\ \cdot 150 \\ \cdot 1$

1.	3.4.3 Harmoniki sieryczne – zebranie informacji	152
14 Stany	stacjonarne w potencjale centralnym	155
14.1 P	ostawienie problemu	155
1_4	4.1.1 Przypomnienie klasycznego problemu Keplera	155
1_4	4.1.2 Hamiltonian kwantowo-mechaniczny	157
14.2 Se	eparacja zmiennych	158
1_4	4.2.1 Župełny zbiór obserwabli komutujących	158

	14.3	14.2.2 Radialne równanie Schrödingera 1 14.2.3 Zachowanie się funkcji radialnych w $r = 0$ 1 Podsumowanie 1 14.3.1 Równanie radialne 1	159 160 161 161
	14.4	14.3.2 Liczby kwantowe 1 14.3.3 Degeneracja zasadnicza i przypadkowa 1 Zagadnienie dwóch ciał 1	l62 l63 l63
	• .	14.4.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej 1 14.4.2 Wartości i funkcje własne Hamiltonianu 1	163 165
15	Ato:	n wodoropodobny 1 Wprowadzenie 1	.68 168
	15.1 15.2	Stabilność atomu	169
		15.2.1 Dyskusja klasyczna	69
	15.3	15.2.2 Dyskusja kwantowo-mechaniczna 1 Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego 1 15.3.1 Równanie radialne – dyskusja własności 1	169 170 170
		15.3.2 Rozwiązanie równania radialnego	171
		15.3.3 Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii	176
		15.3.4 Funkcje radialne – ogólne sformułowanie	177
	15.4	Dyskusja uzyskanych rezultatów	179
		15.4.1 Rzędy wietkości parametrow atomowych	179 170
		15.4.3 Radialne funkcie falowe	181
		15.4.4 Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych	83
		15.4.5 Podsumowanie	84
	15.5	Obliczanie średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$	185
		15.5.1 Wprowadzenie	185
		15.5.3 Wzór rekurencyiny Kramersa dla średnich $\langle r^s \rangle_{rl}$	180
		$\sum_{n=1}^{\infty} (n-1) = \sum_{n=1}^{\infty} (n-1) = \sum_{n$	
16	Odd	ziaływanie z polem elektromagnetycznym 1	89
	16.1	Przybliżenie półklasyczne w mechanice kwantowej	189
		16.1.1 Hammonian	109 191
		16.1.3 Ciagłość pradu prawdopodobieństwa	91
	16.2	Cząstka bezspinowa w jednorodnym polu magnetycznym	94
		16.2.1 Wybór potencjału wektorowego	94
		16.2.2 Hamiltonian	194
		10.2.3 Dyskusja rzędow wielkości	195 196
		16.2.5 Interpretacja członu diamagnetycznego	198
	16.3	Normalny efekt Zeemana dla atomu wodoropodobnego	98
		16.3.1 Poziomy energetyczne	198
17	Tee	in minu $1/2$	01
11	17 1	Wprowadzenie – braki dotychczasowej teorij	201
	17.2	Postulaty teorii Pauliego	202
	17.3	Macierze Pauliego i operatory spinu $1/2$	204
	17.4	Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie $1/2$	207
		17.4.1 Wektory stanu – spinory	207
		17.4.2 Operatory i icii działanie na spinory	200 200
			100
18	Dod	awanie momentów pędu 2	11
	18.1	Całkowity moment pędu	211
		18.1.1 Przypomnienie z mechaniki klasycznej	211
		18.1.3 Oddziaływanie spin-orbita – dyskusia wstepna	213
	18.2	Dodawanie dwóch momentów pędu	214
		18.2.1 Dyskusja i wprowadzenie	214
		18.2.2 Podstawowe własności operatora $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 \dots \dots$	216
		18.2.3 Wartości własne (liczby kwantowe) J oraz M	217
	18 2	10.2.4 wektory wiasne operatorow \mathbf{J} 1 J_3	419 224
	10.0	18.3.1 Wprowadzenie	$224 \\ 224$
		18.3.2 Własności współczynników CC	025

19	Stac	zjonarny rachunek zaburzeń	231
	19.1	Istota problemu	231
	19.2	Rachurek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego	233
		19.2.1 Wprowadzenie	233
		19.2.2 Formalizm matematyczny	234
		10.2.2 Poprovici picewagogo rządu	025
		19.2.9 Tophawki pierwszego izętu	. 200 - 027
		19.2.4 Poprawki drugjego rzędu do energin	. 201
		19.2.5 Dyskusja uzyskanych rezultatow	. 238
	19.3	Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego	239
		19.3.1 Wprowadzenie	. 239
		19.3.2 Formalizm rachunku zaburzeń z degeneracją	. 240
		19.3.3 Dyskusja macierzy zaburzenia	. 242
		19.3.4 Rachunek zaburzeń z degeneracja – podsumowanie	244
20	Rac	hunek zaburzeń z czasem	245
	20.1	Przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera	245
	20.1	20.1.1. Zagadnionia stacionarna – przypamiania	245
		2011 Zagamene statjonarie – przypomnene	240 946
		20.1.2 wpryw zewnętrznego zaburzenia. Frawdopodobienstwo przejscia	. 240
	<u> </u>	20.1.3 Prawdopodobienstwo przejscia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzen	248
	20.2	Zaburzenie harmoniczne	250
		20.2.1 Prawdopodobieństwo przejścia	250
		20.2.2 Własności funkcji pomocniczych	252
		20.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia. Przybliżenie rezonansowe	255
		20.2.4 Zaburzenie stałe w czasie	257
		20.2 5. Szerokość rezonansu i zasada nieoznaczoności	258
		20.2.6 Wamuli atagana hazara hezhaczonosti	- 200 - 250
		20.2.0 Watuliki stosowaliosti	- 200 - 200
	00.0	20.2.7 Podsumowanie	. 200
	20.3	Sprzęzenie ze stanami z continuum	. 260
		20.3.1 Dyskusja problemu	260
		20.3.2 Złota reguła Fermiego	262
21	Odd	lziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną	263
	21.1	Prosta dyskusja zjawisk optycznych	263
		21.1.1 Gestość modów we wnece	. 263
		21.1.2 Bozkład Plancka	264
		21.1.3 Wenółczynniki A i B Finetoina	- 266
	91.9	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	· 266
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	. 266 . 269
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania	266 269 269
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	266 269 269 269 272
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	266 269 269 269 272 274
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	266 269 269 272 272 274 276
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	266 269 269 272 272 274 274 276 276 279
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	266 269 269 272 274 274 276 279 280
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	. 266 269 269 272 274 274 276 276 279
	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina	. 266 269 269 272 274 274 276 279 280
п	21.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń	 266 269 269 272 274 276 279 280
II	21.2 R	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń	266 269 269 272 274 274 276 279 280
II	21.2 R	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Oczastki i falo	 266 269 269 272 274 276 279 280
II 22	21.2 R (U.:	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 OZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE 1) Cząstki i fale Doświedznej i z polowyzacja fotomu	 266 269 269 272 274 276 279 280
II 22	21.2 R (U.: 22.1	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	 266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283
II 22	21.2 R (U.: 22.1	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	 266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283
II 22	21.2 R (U.: 22.1	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	 266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283 284
II 22	21.2 R (U.: 22.1	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2 Trzypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory	 266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283 283 284
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.:	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.1 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory	 266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283 283 284 286
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.1 Przypomnienie 24.1 Przypomnienie 25.1 Przypomnienie 26.1 Przypomnienie 27.1.2 Trzy polaryzatory	266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283 283 283 284 286 286
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzacją fotonu 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.1.4 Funkcje falowe i równanie Schrödingera Równanie Kleina–Gordona Maine Schrödingera	266 269 269 272 274 276 279 280 282 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 286
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Trzy polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.2 U(r) – funkcja narzysta 23.2.1 Ugólne omówienie 23.2.2 U(r) – funkcja narzysta	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 286 286
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.2.1 Ogólne omówienie 23.2.2 U(x) – funkcją parzysta Lednowymiarowe niekcóńczona studnia potenciału	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 286 288 288 288
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U:: 23.1 23.2 23.3	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Ocząstki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Ogólne omówienie 23.2.1 Ugólne omówienie 23.2.2 U(x) – funkcja parzysta 24.1 Wyrowadzonia	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 288 288 289 289 289 289 289 289 289 289
II 22 23	21.2 F (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 Przypomnienie 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.2.1 Orgólne orównanie Schrödingera Akowanie Kleina–Gordona . . Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału .	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 286 288 288 289 289
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	2666 2699 2722 2744 2766 2799 2800 2882 2883 2883 2883 2883 2884 2886 2886 2886 2886 2886 2886 2886
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	266 269 269 272 274 276 279 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 286 288 289 289 289 290
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń COZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE 1) Cząstki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.2.1 Ogólne omówienie 23.2.2 U(x) – funkcja parzysta Jednowymiarowe równanie Schrödingera 23.2.1 Ugólne omówienie 23.2.2 U(x) – funkcja parzysta Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału 23.3.1 Wprowadzenie 23.3.2 Rozwiązanie równania Schrödingera 23.3.3 Funkcje falowe	2666 2699 2699 2722 2744 2766 2799 2800 2822 283 283 283 283 283 284 286 2866 2866 2866 2866 2888 2899 2990 2911 2922
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń COZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE P Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.1 Przypomnienie 23.2.1 Ogólne omówienie 23.2.2 U(x) – funkcja parzysta Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału 23.3.1 23.3.1 Wprowadzenie 23.3.2 Rozwiązanie równania Schrödingera 23.3.1 Wprowadzenie 23.3.2 Rozwiązanie równania Schrödingera 23.3.4 Podsumowanie 23.3.4 Podsumowanie	2666 2699 2699 2722 2744 2766 2799 2800 2822 283 2833 283 283 283 284 2866 2866 2866 2866 2886 2886 2889 2890 2901 2922 292
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.7 KOZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE CZąstki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 22.1 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 22.11 Orgólne orównanie Schrödingera Równanie Kleina–Gordona	2666 2699 2699 2722 2744 2766 2879 2880 2883 2883 2883 2884 2886 2866 2866 2886 2886 2886 2886
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń CZastki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 21.2.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 21.2 Trzy polaryzatory 22.1.2 Trzy polaryzatory 23.2.1 Ogólne omównanie Schrödingera 23.2.1 Ogólne omównanie Schrödingera 23.2.2 U(x) – funkcja parzysta Jednowymiarowa, nieskończona stu	266 269 269 272 274 276 280 283 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 288 288 289 289 289 289 289 290 291 292 292
II 22 23	21.2 F (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń COZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE U Cząstki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1 Przypomnienie 23.2.1 Ogólne omówienie 23.2.2 U(x) - funkcja parzysta Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału 23.3.1 23.3.1 Wprowadzenie 23.3.2 Rozwiązanie równania Schrödingera 23.3.4 Podsumowanie J.3.4 <	2666 2699 2699 2722 274 2766 2799 2800 2822 283 283 283 283 284 286 286 286 286 286 288 288 2890 291 292 292 292 292 293 3000
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną 21.2.1 Hamiltonian oddziaływania 21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I 21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II 21.2.4 Reguły wyboru 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń 21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń CZZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE CZaştki i fale Doświadczenia z polaryzacją fotonu 22.1.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1 Przypomnienie 22.1.2 Trzy polaryzatory 21.1 Przypomnienie 23.2.1 Ogółne orównanie Schrödingera Równanie Kleina-Gordona	2666 2699 2699 2722 2744 2766 2800 2822 283 2833 2833 2833 2833 2833 2846 2866 2866 2866 2866 2886 2886 2889 2890 2911 2922 2922 2922 2923 2920 2921 2922 2923 2920 2921 2922 2923 2920 2921 2922 2923 2920 2921 2922 2923 2921 2922 2923 2921 2922 2923 2921 2922 2922
II 22 23	21.2 R (U.: 22.1 (U.: 23.1 23.2 23.3 23.4 23.5	21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną	2666 2699 2699 2722 2744 2766 2799 2800 2822 283 2833 2833 2833 2833 2834 2866 2866 2866 2866 2866 2886 2886 288

 \mathbf{v}

vi

		31.4.2 Równanie Schrödingera w obrazie oddziaływania				•••	• •	• •	• •	• •	• •	• •	515
		31.4.3 Operatory i ich ewolucja w obrazie oddziaływania											376
	31.5	5 Ewolucja stanu układu w obrazie oddziaływania						• •	• •			. :	378
		31.5.1 Postawienie problemu		• •		• •	• •	• •		•••	• •		378
	01.0	31.5.2 Rozwiązanie iteracyjne		• •		• •	• •	• •	• •	• •	• •	•	378
	31.6	Interpretacja szeregu iteracyjnego		• •	• • •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	379
32		11) Obroty i moment pedu										9	182
04	32.1	2.1 Wprowadzenie											382
	32.2	2.2 Podstawowe własności obrotów w \mathbb{R}^3											383
		32.2.1 Obrót wektora										. :	383
		32.2.2 Obroty infinitezymalne										. :	385
		32.2.3 Własności obrotów										. :	385
	32.3	2.3 Operatory obrotów w przestrzeni stanów (bez spinu) \ldots .										. :	385
		32.3.1 Definicja operatora obrotu		• •		• •		• •	• •	• •	• •	. :	385
		32.3.2 Własności operatora obrotu		• •		• •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	386
	20.4	32.3.3 Transformacja obserwabli		• •	•••	• •	• •	• •	• •	• •	• •	•	387
	32.4	2.4 Obroty 1 momentu pędu		• •	•••	• •	• •	• •	• •	• •	• •	•••	388 200
		32.4.1 Obrot minitezymany		• •		• •	• •	• •	•••	• •	• •	• •	200 200
		32.4.2 Operator skonczonego obrotu i moment pędu		• •		• •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	390 300
	32.5	2.5 Relacie komutacyine	 	•••		•••	•••	•••	•••	•••	•••		390
	32.6	2.6 Uwagi końcowe		•••		•••							393
	0-10	32.6.1 Całkowity moment pedu											393
		32.6.2 Niezmienniczość przy obrotach										. :	393
		. υ											
33	6 (U.	J.12) Potencjał centralny										3	896
	33.1	3.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki k	lasycz	znej		• •		• •		• •		. :	396
	33.2	3.2 Model molekuły dwuatomowej. Potencjał Kratzera				•••		• •	• •	•••	• •		398
		33.2.1 Wprowadzenie		• •		• •	• •	• •	•••	• •	• •		398
		33.2.2 Radialne rownanie Schrödingera		• •	• • •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	• •	399 400
		33.2.3 Peina funkcja falowa		• •	•••	• •	• •	• •	•••	• •	• •	• '	402 403
		33.2.5 Rozwiniocio potonciplu w otoczoniu $r = q$		• •		• •	• •	• •	• •	• •	• •	• '	±03 405
		33.2.6 Dyskusia przybliżonego wyrażenia dla E_{ij}		• •	• • •	•••	• •	• •	• •	• •	• •	•	$400 \\ 406$
		D_{nl} D		• •		• • •	• •	• •	• •	• •	• •	•	100
		33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym										. 4	407
		33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym				•••	• •			• •	• •	• 4	407
34	(U.	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny				• • •			•••			. 4	407 109
34	(U. 34.1	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie		· ·	· · · ·	••••	· · ·	· · ·	· ·	· ·	· ·	· 4	407 1 09 409
34	(U. 34.1	 33.2.7 Wartość (r) w stanie podstawowym	· · · · ·	· · ·	· · · ·	•••	· · ·	· · ·	· · ·	· ·	· · ·	· 4	407 1 09 409 409
34	(U. 34.1	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · ·	· · · · · · ·	· · · ·	· · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · ·	· 4	407 409 409 409 410
34	(U. 34.1 34.2	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie 34.1.1 Postulaty Bohra 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 2.2 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym	· · · · ·	· · · · · · ·	· · · ·	· · ·	· · · · · · ·	· · · · · · ·	· · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · ·	· 4 · 4 · 4 · 4	407 409 409 409 410 411
34	(U. 34.1 34.2	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie 34.1.1 Postulaty Bohra 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 2.2 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym 34.2.1 Uwagi wstępne 24.2.3 D.1.4	· · · · ·	· · · · · · ·	· · · ·	· · · ·	· · · · · · · · ·	· · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · ·	· · · · · · · · ·	· 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4	407 409 409 409 410 411 411
34	4 (U . 34.1 34.2	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · ·	· · · · · · · · · · ·	· · · ·	· · · ·	· · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· 4	407 409 409 410 411 411 412
34	4 (U. 34.1 34.2	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · ·	· · · · · · · · · · ·	· · · ·		· · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · ·	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	· 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4 · 4	407 409 409 410 411 411 412 413
34	4 (U. 34.1 34.2 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · ·	· · · · · · · · · · · · ·	· · · ·		· · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · ·	· 4	407 409 409 410 411 411 412 413 413 413
34	4 (U . 34.1 34.2 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	4 	407 409 409 410 411 411 411 412 413 413 414 414
34	4 (U. 34.1 34.2 34.3	 33.2.7 Wartość (r) w stanie podstawowym	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	407 109 409 410 411 411 411 411 411 411 411
34	4 (U. 34.1 34.2 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	4 4 • 4 • 4 • 4 • 4 • 4 • 4 • 4 • 4 • 4	407 409 409 409 410 411 411 412 413 413 414 414 414 414 415 416
34	4 (U. 34.1 34.2 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		 . .<	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<	4 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4	407 409 409 410 411 411 412 413 413 413 414 414 415 416
34 35	34.2 34.3	33.2.7Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowymJ.13)Atom wodoropodobny1.1Model Bohra – przypomnienie34.1.1Postulaty Bohra34.1.2Obliczenia E_n i r_n	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		 . .<	 . .<	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<		407 409 409 410 411 411 412 413 413 414 413 414 415 416 418
34 35	34.2 34.3 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4 . 4	407 409 409 410 411 411 412 413 413 414 414 415 416 118 418
34 35	34.2 34.3 34.3 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie 34.1.1 Postulaty Bohra 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.2 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym 34.2.1 Uwagi wstępne 34.2.2 Pęd radialny 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale 8.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla $\langle r^s \rangle_{nl}$ 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale 34.3.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych 34.3.3 Pomocnicze wartości oczekiwane 34.3.4 Ostatni etap obliczeń 5.1 Przypomnienie fizyki klasycznej 5.1.1 Równania Lagrange'a		· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	· · · · · ·	· · · · · ·		407 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411 411 411
34 35	34.2 34.2 34.3 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym		· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · ·	· · · · · ·		407 409 409 410 411 411 411 412 413 413 414 414 414 414 415 416 418 418 418 418
34 35	34.2 34.2 34.3 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym		· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · ·	· ·		407 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411 411 411
34 35	34.2 34.2 34.3 34.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym		· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · ·	· ·		407 409 409 410 411 411 412 413 413 414 414 414 414 414 414 414 418 418 418
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym		· · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411 411 411
34 35	34.2 34.2 34.3 34.3 35.1	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym		· · · · · ·			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	 . .<		407 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411 411 411
34	34.2 34.2 34.3 34.3 35.1	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 409 409 409 410 411 411 411 412 413 413 413 413 413 413 414 414 415 418 418 418 418 418 419 420 421 422 422 422 422
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 409 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411 411 411
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowymJ.13)Atom wodoropodobny1.1Model Bohra – przypomnienie34.1.1Postulaty Bohra34.1.2Obliczenia E_n i r_n									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 109 409 4109 4100 4111 4112 413 413 413 414 414 415 118 418 418 418 418 419 420 421 422 422 422 422 422 422 427 427
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowymJ.13)Atom wodoropodobny1.1Model Bohra – przypomnienie.34.1.1Postulaty Bohra.34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.2.1Uwagi wstępne.34.2.1Uwagi wstępne.34.2.2Pęd radialny.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.3.1Zastosowanie twierdzenia o wiriale.34.3.2Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych.34.3.3Pomocnicze wartości oczekiwane.34.3.4Ostatni etap obliczeń.35.1.1Równania Lagrange'a.35.1.2Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu.35.1.3Formalizm kanoniczny (hamiltonowski).35.1.4Krótka uwaga o cechowaniu.35.1.5Hamiltonian cząstki klasycznej.35.2.1Niezmienniczość równania Schrödingera.35.2.2Niezmienniczość równania Schrödingera.35.3.1Uwagi wstępne.35.3.2Transformacja wektora stanu									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 109 409 409 410 411 411 411 411 411 411 411
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowymJ.13)Atom wodoropodobny1.1Model Bohra – przypomnienie.34.1.1Postulaty Bohra.34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.2.1Uwagi wstępne.34.2.1Uwagi wstępne.34.2.2Pęd radialny.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.3.1Zastosowanie twierdzenia o wiriale.34.3.2Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych.34.3.3Pomocnicze wartości oczekiwane.34.3.4Ostatni etap obliczeń.35.1.1Równania Lagrange'a.35.1.2Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu.35.1.3Formalizm kanoniczny (hamiltonowski).35.1.4Krótka uwaga o cechowaniu.35.2.1Niezmienniczość ze względu na cechowanie.35.2.2Niezmienniczość równania Schrödingera.35.3.1Uwagi wstępne.35.3.2Transformacja wektora stanu.35.3.3Ewolucja wektora stanu									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		407 409 4109 4109 4111 4111 4112 4113 4113 4114 4113 4114 4113 4114 4113 4114 4113 4114 4113 4114 4113 4114 4112 4124
34	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowymJ.13) Atom wodoropodobny1.1Model Bohra – przypomnienie.34.1.1Postulaty Bohra.34.1.2Obliczenia E_n i r_n .34.1.2Obliczenia $i r_n$.34.1.2Pęd radialny w atomie wodoropodobnym.34.2.1Uwagi wstępne.34.2.2Pęd radialny.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.2.3Równania ruchu dla wielkości radialnych.34.3.1Zastosowanie twierdzenia o wiriale.34.3.2Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych.34.3.3Pomocnicze wartości oczekiwane.34.3.4Ostatni etap obliczeń.35.1.1Równania Lagrange'a.35.1.2Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu.35.1.3Formalizm kanoniczny (hamiltonowski).35.1.4Krótka uwaga o cechowaniu.35.2.1Niezmienniczość ze względu na cechowanie.35.2.2Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa.35.3.1Uwagi wstępne.35.3.2Transformacja wektora stanu.35.3.3Ewolucja wektora stanu					 . .<	 . .<			 . .<		407 409 409 409 410 411 4112 4113 4113 4113 4114 4115 4116 418 418 418 418 419 420 421 422 422 422 422 422 422 422
34 35 36	34.2 34.3 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie 34.1.1 Postulaty Bohra 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.2.1 Uwagi wstępne 34.2.2 Pęd radialny 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale 34.3.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych 34.3.3 Pomocnicze wartości oczekiwane 34.3.4 Ostatni etap obliczeń J.14) Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym 5.1 Przypomnienie fizyki klasycznej 5.1.2 Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu 35.1.3 Formalizm kanoniczny (hamiltonowski) 35.1.4 Krótka uwaga o cechowaniu 35.1.5 Hamiltonian cząstki klasycznej 5.2 Niezmienniczość równania Schrödingera 35.2.1 Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa 5.3 Cechowani					 . .<				 - -<		407 409 409 409 410 411 411 4112 413 413 414 414 415 416 418 418 418 418 419 420 421 422 422 422 422 422 422 422
34 35 36	34.2 34.2 34.3 34.3 35.1 35.2 35.3 35.3	33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym J.13) Atom wodoropodobny 1.1 Model Bohra – przypomnienie 34.1.1 Postulaty Bohra 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.1.2 Obliczenia E_n i r_n 34.2.1 Uwagi wstępne 34.2.2 Pęd radialny 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych 34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych 34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wirale 34.3.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych 34.3.3 Pomocnicze wartości oczekiwane 34.3.4 Ostatni etap obliczeń 34.3.4 Ostatni etap obliczeń 35.1.4 Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym 5.1 Przypomnienie fizyki klasycznej 35.1.2 Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu 35.1.3 Formalizm kanoniczny (hamiltonowski) 35.1.4 Krótka uwaga o cechowaniu 35.2.1 Niezmienniczość równania Schrödingera 35.2.2 Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa 35.3.1 Uwagi wstępne 35.3.2 Transformacja wektora stanu									 . .<		407 409 409 409 410 411 411 4112 4113 4113 4113 4114 4114 4115 4116 418 418 418 419 410 410 410 410 410 410 410 410

	36.1.2Spin 1/2 w dowolnym kierunku36.2Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie s36.2.1Wektory stanu – spinory36.3Przykłady operatorów dla $s = \frac{1}{2}$ 36.4Spin 1/2 w polu magnetycznym36.4.1Wprowadzenie36.4.2Pole statyczne i pole zmienne w czasie36.4.3Równanie Schrödingera36.4.4Pole statyczne. Precesja Larmora36.4.5Oscylacje Rabiego36.4.6Widmo Mollowa36.5Pewne własności macierzy Pauliego	$\begin{array}{c} . \ 433\\ . \ 437\\ . \ 437\\ . \ 438\\ . \ 440\\ . \ 440\\ . \ 440\\ . \ 442\\ . \ 446\\ . \ 447\\ . \ 449\\ . \ 451\end{array}$
37	(U.16) Dodawanie momentów pędu37.1 Złożenie orbitalnego momentu pędu i spinu 1/237.1.1 Przejście do bazy sprzężonej37.1.2 Obliczenia współczynników CG37.1.3 Stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej37.1.4 Przykład zastosowania: $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$ 37.1.5 Stany bazy niesprzężonej via stany sprzężone37.1.6 Unitarność współczynników Clebscha–Gordana	453 . 453 . 454 . 454 . 460 . 461 . 462 . 463
	37.1.7 Przykład zastosowania	. 464
38	38.1 Komentarze do ogólnej teorii	467 . 467 . 467 . 473 . 474 . 474 . 474 . 477 . 481 . 487
39		490 . 490 . 490 . 492 . 494 . 494 . 494 . 495 . 500 . 501
40	(U.19) Zaburzenia zależne od czasu40.1 Rachunek zaburzeń zależny od czasu40.1.1 Omówienie problemu40.1.2 Przybliżona ewolucja wektora stanu40.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia40.2 Atom wodoru w zmiennym polu elektrycznym40.2.1 Wprowadzenie40.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia – obliczenia40.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia 1,0,0 > \rightarrow 2, l, m >40.3 Przybliżenie sekularne40.3 Przybliżenie sekularne40.3.1 Uwagi wstępne40.3.2 Stany istotne w okolicach rezonansu40.3.3 Zaniedbanie stanów nierezonansowych40.3.4 Zaniedbanie składników szybko oscylujących40.3.5 Rozwiązanie równań	504 504 504 505 507 507 508 511 512 512 513 514 514 516
II	I DODATKI MATEMATYCZNE	518
Α	Konfluentna funkcja hipergeometryczna	519
в	Wielomiany Hermite'a i ich własności B.1 Definicje	522 . 522

	B.2	Relacje rekurencyjne i równanie różniczkowe Hermite'a	23
	B.3	Całki z wielomianami Hermite'a	24
	B.4	Inne sposoby obliczania całek	27
C	На	moniki sforwano	າຍ
U	C_1	Warenwadzenia	20
	0.1	wphowadzenie \dots $(11 \text{ Calka normalizadzina } L(n)$	20
	Co	Unit Cara nonmanizacy in $I_p(n)$	20
	0.2	wyprowarzenie postaci $\Pi_m(0,\varphi)$ un $m < i$	20
		C.2.1 Zastosowane operatora oblizającego	3U 21
		C.2.2 Operator (L_{-}/n) w representacji porozeniowej	01 (99
	0.2	C.2.5 framomic power is a converse framework for the formation of the f	100 100
	C.3	Jawne obniczenia pewnych narmonik sierycznych	33 95
	0.4		30
	0.5	narmoniki i ich sprzężenia zespoione	91 200
	U.0	Relacja rekurencyjna dla narmonik sterycznych	38
D	Wie	elomiany Legendre'a, itp. 5	43
	D.1	Wielomiany Legendre'a	43
	D.2	Stowarzyszone funkcje Legendre'a	45
	D.3	Harmoniki sferyczne	46
		D.3.1 Związek ze stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a	46
		D.3.2 Parzystość harmonik sferycznych	47
		D.3.3 Harmoniki sferyczne to funkcje własne $\vec{\mathbf{L}}^2$ i L_z	647
Г	T Taar	agi o wielomianach Laguerre'a	10
Ľ	F 1	Bodetsum definicio	49 340
	E.1 E 9	Callia gridominomi Loguando	49 50
	Ľ.2		50
I	\mathcal{I}	ZADANIA DOMOWE 55	55
		Seria 1	56
		Seria 2	58
		Seria 3	60
		Seria 4	62
		Seria 5	65
		Seria 6	67
		Seria 7	69
		Seria 8	71
		Seria 9	73
		Seria 10	75

Skorowidz

 $\mathbf{576}$

Część I CZĘŚĆ GŁÓWNA WYKŁADU

Rozdział 1

Cząstki i fale

Celem tego rozdziału jest omówienie i wprowadzenie pewnych zasadniczych idei mechaniki kwantowej. Trzeba jednak wyraźnie podkreślić, że omawiane tu zagadnienia są przedstawione w sposób, który nie jest ani kompletny, ani też ścisły. Mechanika kwantowa burzy wiele z prostych i intuicyjnie oczywistych koncepcji fizyki klasycznej. Dlatego też w rozdziale tym wskażemy na pewne trudności interpretacyjne, które wymuszają odstąpienie od idei typowo klasycznych.

1.1 Fale elektromagnetyczne i fotony

- Newton (XVII-XVIII w.) korpuskularna teoria światła.
- XIX w. teoria falowa i jej doświadczalne potwierdzenia (Young, Fresnel, Maxwell, itd.). Teoria elektromagnetyzmu Maxwella jest w pełni falowa.
- 1900 Planck i teoria promieniowania ciała doskonale czarnego. Konieczna hipoteza: kwantowanie energii.
- 1905 Einstein, efekt fotoelektryczny. Światło składa się z kwantów o określonej energii fotony.
- 1924 efekt Comptona światło ma naturę korpuskularną.
- **Wniosek :** W oddziaływaniach światła z materią, światło zachowuje się jak strumień (wiązka, itp.) cząstek, zwanych fotonami. Fali elektromagnetycznej o częstotliwości $\nu = \omega/2\pi$ (ω częstość) i długości fali $\lambda = c/\nu$ odpowiadają fotony o energii i pędzie wynoszących

$$E = h\nu = \hbar\omega, \qquad \vec{\mathbf{p}} = \hbar \vec{\mathbf{k}}, \quad \text{przy czym} \quad \left| \vec{\mathbf{k}} \right| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$
 (1.1)

W zjawiskach typu interferencji czy dyfrakcji światło zachowuje się jak fala. Mamy więc do czynienia z dualizmem korpuskularno–falowym.

Stała Plancka

$$h = 6,62 * 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 * 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \qquad (1.2)$$

W tym wykładzie, mówiąc "stała Plancka" praktycznie zawsze będziemy mieć na myśli \hbar , a nie samo h, bo tak jest znacznie wygodniej.

1

1.2 Analiza doświadczenia interferencyjnego Young'a

Motto : "W gruncie rzeczy nie potrafimy całkowicie wyjaśnić tajemniczego charakteru tego zjawiska [interferencji światła lub cząstek materialnych (SK)], to znaczy nie umiemy "wytłumaczyć", dlaczego przebiega w taki, a nie inny sposób, możemy natomiast "opowiedzieć", w jaki sposób ono przebiega, a mówiąc o tym, opowiemy równocześnie o podstawowych osobliwościach mechaniki kwantowej w ogóle."

Richard P. Feynman

Rozważymy znane skądinąd doświadczenie ugięcia i interferencji światła na dwóch szczelinach (interferencyjne doświadczenie Young'a). Oba doświadczenia, o których będziemy mówić przedstawione są schematycznie na rysunku 1.1. Celem naszej analizy jest pokazanie, że korpuskularne i falowe aspekty natury światła są niezbędne do pełnej interpretacji zjawiska interferencji światła na dwóch szczelinach. W omawianych tu doświadczeniach światło pochodzi z pewnego źródła



 ${\bf Rys.}$ 1.1: Schemat dwóch doświadczeń dyfrakcyjno-interferencyjnych na dwóch wąskich szczelinach.

znajdującego się daleko w lewo. Praktycznie równoległa wiązka rozchodzi się zgodnie z kierunkiem osi z i pada z lewej na przesłonę P, w której znajdują się dwie szczeliny S_1 i S_2 . Po przejściu przez nie, światło pada na ekran (E_1 w pierwszym, E_2 w drugim doświadczeniu). Na ekranie są gęsto rozmieszczone detektory, które zliczają padające fotony (mierzą natężenie światła). Zliczenia fotonów mogą być, w razie potrzeby, sumowane. Dają więc informację (w funkcji x – odległości od osi z) o powstałym na ekranie obrazie. Wyniki takich doświadczeń (tj. zależności natężeń od x) ilustrują wykresy "nad" ekranami E_1 i E_2 .

1.2.1 Eksperyment pierwszy – jedna szczelina otwarta

Jedna ze szczelin (najpierw S_2) jest zasłonięta, czyli światło przechodzi przez szczelinę S_1 i ulega na niej ugięciu (dyfrakcji), a następnie pada na ekran E_1 . W rezultacie, uśrednione po czasie natężenie \bar{I}_1 światła na ekranie E_1 przedstawia linia ciągła. Następnie, w drugiej części eksperymentu, zakrywamy szczelinę S_1 i pozwalamy światłu przechodzić przez szczelinę S_2 . Linia

 $\mathbf{2}$

Fala ugięta na szczelinie S_i i padająca na ekran E_1 w pewnym punkcie odległym oxod osizma formalną postać

$$f_i = A_i(x) \cos(\omega t - kz + \phi_i), \qquad i = 1, 2.$$
 (1.3)

 A_i jest zależna od x, bo energia fali kulistej maleje wraz z kwadratem odległości od źródła (w tym wypadku szczeliny).

Faza ϕ_i zależy od długości drogi optycznej od szczeliny S_i do danego punktu na ekranie, a więc także zależy od współrzędnej x. Natężenie takiej fali, mierzone przez detektory na ekranie wynosi

$$I_i = \alpha A_i^2(x) \cos^2(\omega t - kz + \phi_i), \qquad (1.4)$$

gdzie współczynnik α zależy od wyboru układu jednostek. Uśredniając po okresie drgań fali uzyskamy

$$\bar{I}_i = \frac{1}{2} \alpha A_i^2(x), \tag{1.5}$$

bowiem \cos^2 uśrednia się do 1/2. Wykresy na rysunku 1.1 ("nad" ekranem E_1) przedstawiają właśnie takie natężenia \bar{I}_1 oraz \bar{I}_2 , a także ich sumę, która jest złożeniem wyników dwóch części eksperymentu.

1.2.2 Eksperyment drugi – obie szczeliny otwarte

Teraz odsłaniamy jednocześnie obie szczeliny. Światło przechodzi w kierunku ekranu E_2 , na którym rejestrujemy charakterystyczne prążki interferencyjne. Natężenie światła na ekranie ma intensywne maksima (interferencja konstruktywna, gdy różnica dróg optycznych od szczelin S_1 i S_2 do danego punktu na ekranie jest całkowitą wielokrotnością długości fali λ) oraz minima (interferencja destruktywna, gdy różnica dróg optycznych jest nieparzystą wielokrotnością $\lambda/2$).

W tym przypadku, na detektor w danym punkcie ekranu E_2 padają dwie fale pochodzące z dwóch szczelin i detektor rejestruje natężenie (chwilowe)

$$I = \alpha (f_1 + f_2)^2$$

= $\alpha [A_1 \cos(\omega t - kz + \phi_1) + A_2 \cos(\omega t - kz + \phi_2)]^2$
= $\alpha A_1^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_1) + \alpha A_2^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_2)$
+ $2 \alpha A_1 A_2 \cos(\omega t - kz + \phi_1) \cos(\omega t - kz + \phi_2).$ (1.6)

Z tożsamości trygonometrycznej $2\cos\beta\cos\gamma = \cos(\beta + \gamma) + \cos(\beta - \gamma)$, wynika, że

$$I = \alpha A_1^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_1) + \alpha A_2^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_2) + \alpha A_1 A_2 \cos(2\omega t - 2kz + \phi_1 + \phi_2) + \alpha A_1 A_2 \cos(\phi_1 - \phi_2).$$
(1.7)

Uśredniając po czasie widzimy, że trzeci składnik nie daje wkładu (średnia wartość cosinusa jest równa zeru). Wobec tego

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \alpha A_1^2 + \frac{1}{2} \alpha A_2^2 + \alpha A_1 A_2 \cos(\phi_1 - \phi_2).$$
(1.8)

3

Wyrażając amplitudy przez natężenia (por. (1.5), $A_i = \sqrt{2\bar{I}_i/\alpha}$) otrzymujemy

$$\bar{I} = \bar{I}_1 + \bar{I}_2 + 2\sqrt{\bar{I}_1 \bar{I}_2} \cos(\phi_1 - \phi_2).$$
(1.9)

Dla prostoty rozważań przyjmijmy że $A_1 = A_2$, a co za tym idzie $\bar{I}_1 = \bar{I}_2$, to wówczas natężenie \bar{I} światła rejestrowanego na ekranie E_2 zmienia się od $\bar{I}_{min} = 0$ do $\bar{I}_{max} = 4 \bar{I}_1$. Natężenie \bar{I} nie jest więc prostą sumą natężeń światła biegnącego od każdej ze szczelin. Zauważmy ponadto, że zależność amplitud od x sprawia, że obraz interferencyjny jest także scharakteryzowany pewną obwiednią, która opisuje zanik obrazu, gdy odchylenie |x| od środka ekranu staje się duże.

Różnica faz $\delta = (\phi_1 - \phi_2)$ występująca we wzorze (1.9) może być w zasadzie dowolna i zależy od różnicy dróg optycznych od szczeliny S_i do danego punktu na ekranie. Światło spójne (koherentne) charakteryzuje się dobrze określonymi i niezmiennymi w czasie różnicami fazowymi. W świetle niespójnym (niekoherentnym) różnice faz szybko i chaotycznie fluktuują w czasie. Gdybyśmy więc przeprowadzali doświadczenie interferencyjne z falą niespójną, wówczas różnice faz szybko zmieniałyby się i cos δ uśredniłby się do zera. Na ekranie E_2 zaobserwowalibyśmy ten sam efekt, co przy zsumowaniu rezultatów doświadczenia pierwszego. Warunkiem otrzymania prążków interferencyjnych jest więc spójność wiązki padającej. Na ekranie E_2 obserwujemy prążki tylko wtedy, gdy światło przechodzące przez szczeliny S_1 i S_2 jest koherentne.

Warto tutaj polecić jako ćwiczenie, wyprowadzenie znanych ze szkoły warunków na położenie maksimów i minimów interferencyjnych

$$x = \begin{cases} \frac{n\lambda L}{d}, & \text{maksima} \\ \left(\frac{1}{2} + n\right) \frac{\lambda L}{d}, & \text{minima,} \end{cases}$$
(1.10)

gdzie d jest odległością pomiędzy szczelinami, zaś L odległością między przesłoną P, a ekranem E_2 , na którym rejestrujemy prążki interferencyjne.

1.2.3 Dyskusja opisu korpuskularnego

Interpretacja i opis zjawiska interferencji w języku teorii falowej nie sprawia poważniejszych trudności. Fale rozprzestrzeniają się w całej przestrzeni i w pewnych obszarach interferują konstruktywnie, a w innych destruktywnie. W naszym intuicyjnym podejściu cząstki to obiekty dobrze zlokalizowane przestrzennie, mające rozmiary znacznie mniejsze niż jakiekolwiek inne długości charakteryzujące doświadczenie (szerokość szczelin, czy odległość między nimi). Jak więc interpretować efekt interferencji w ujęciu korpuskularnym? Mówimy tu o świetle, a więc o fotonach, ale równie dobrze moglibyśmy mówić o innych cząstkach, np. o elektronach czy neutronach.

Fala padająca na przesłonę ulega ugięciu na szczelinach w przesłonie. Możemy uznać, że ugięcie takie można wyjaśnić zderzeniami fotonów z brzegami szczelin. Bardziej dokładna analiza pokazałaby, że nie jest to wyjaśnienie całkiem wystarczające, choć intuicyjnie sensowne. Aby więc nie komplikować sytuacji, pozostańmy przy tym niezbyt ścisłym wyjaśnieniu. Jednocześnie jednak powinniśmy zdać sobie sprawę, że już tutaj pojawia się pierwszy znak zapytania nad słusznością naszych intuicji polegających na zastosowaniu klasycznego rozumienia ruchu cząstek. Zliczenia fotonów odbywające się na ekranach, mogą polegać na badaniu stopnia zaczernienia kliszy fotograficznej. Można także stosować fotopowielacze, które komputerowo zliczają poszczególne fotony (i w razie potrzeby sumują takie zliczenia). A więc i to co dzieje się w konkretnym punkcie "na ekranie" możemy dość łatwo zrozumieć w ramach korpuskularnej interpretacji zjawiska. Trudności pojawiają się, gdy chcemy zrozumieć charakter całego obrazu zarejestrowanego na ekranie. Doświadczenie pierwsze (z otwartą jedną szczeliną) nie nastręcza specjalnych trudności interpretacyjnych. Fotony padające na otwartą szczelinę uginają swój tor lotu (ulegają na niej dyfrakcji). W rezultacie obserwujemy krzywą natężenia z maksimum naprzeciwko szczeliny otwartej. Rzeczywiście nie widać tu specjalnych kłopotów z interpretacją.

Doświadczenie drugie jest już znacznie trudniejsze do interpretacji. Jak to się dzieje, że cząstki – fotony dają na ekranie E_2 prążki interferencyjne? Być może fotony jakoś oddziałują ze sobą przed i za przesłoną? Nie ma jednak żadnych przesłanek fizycznych, aby sądzić, że takie oddziaływania w ogóle istnieją. Co więcej, współczesne urządzenia pozwalają wysyłać i rejestrować pojedyncze fotony (innymi słowy można wiązkę padającą bardzo osłabić). Detektory (fotopowielacze) będą więc rejestrować pojedyncze "kliknięcia". W takim przypadku lecący ku ekranowi foton nie ma partnera, z którym mógłby oddziaływać. Jeżeli więc za powstanie obrazu interferencyjnego odpowiedzialne są jakieś oddziaływania pomiędzy fotonami, to obraz interferencyjny powinien zniknąć. Jaki więc będzie obraz powstały na ekranie przy sumowaniu zliczeń, gdy padają nań pojedyncze fotony tak, aby zjawiska ugięcia kolejnych fotonów na szczelinie i potem ich detekcja były zdarzeniami niezależnymi?

Gdy otwarte są obie szczeliny, a czas rejestracji jest krótki (tylko kilka fotonów zdążyło dolecieć do ekranu) obserwujemy dobrze zlokalizowane punkty, w których kolejne fotony uderzają w ekran. Rozkład tych punktów jest losowy, w tym sensie, że przy powtarzaniu doświadczenia punkty te są rozłożone za każdym razem w inny sposób. A zatem, w krótkim czasie, widzimy na ekranie pojedyncze punkty. Sugeruje to, że potrzebna jest interpretacja korpuskularna, która na dodatek powinna mieć charakter probabilistyczny. Rozumiemy przez to, że potrzebny jest jakiś sposób obliczania prawdopodobieństwa tego, gdzie padnie foton.

Jeżeli jednak czas obserwacji rośnie, to rejestrujemy coraz więcej fotonów i widzimy, że zsumowany obraz na ekranie coraz lepiej odtwarza prążki interferencyjne. Obraz interferencyjny "buduje się" wraz z upływem czasu. A zatem wygląda na to, że w tej sytuacji potrzebne jest podejście na gruncie teorii falowej (bo właśnie ona daje poprawny opis prążków).

Otrzymaliśmy więc dwa wnioski. Przy małej liczbie fotonów (krótki czas rejestracji) wydaje się, że potrzebujemy opisu korpuskularnego, a na dodatek mającego charakter probabilistyczny, bo identyczne fotony ulegają ugięciu w przypadkowy (losowy) sposób. Natomiast przy dużej liczbie fotonów (długi czas) właściwy jest opis falowy. Stwierdzenia te są nie do pogodzenia. Co bowiem trzeba wybrać, gdy liczba fotonów (i czas rejestracji) są średnie, ani małe ani duże ?

Może foton, przy przejściu przez przesłonę dzieli się na jakieś subcząstki, które oddziałując ze sobą dają na ekranie obraz interferencyjny? Gdyby jednak tak było, to stosując odpowiednio czułe detektory rejestrowalibyśmy na ekranie kilka "kliknięć" (przy jednym fotonie padającym). To się jednak nigdy nie zdarza. Foton albo jest zarejestrowany, albo nie – jest niepodzielny. Może więc jego trajektoria jest bardzo skomplikowana (np. zapętlona przez obie szczeliny). Jednak taka hipoteza jest z jednej strony dziwaczna, a z drugiej nie może doprowadzić do jakiegokolwiek opisu rozkładu prążków interferencyjnych powstałych na ekranie. A więc droga do wyjaśnienia interferencji nie prowadzi przez wprowadzanie dziwnych hipotez.

Zwróćmy uwagę na jeszcze jedną trudność. Intuicja (klasyczna) podpowiada, że foton, lecąc od źródła ku przesłonie, przelatuje następnie albo przez szczelinę S_1 , albo przez S_2 . Ugina się na niej i potem trafia w ekran w pewnym punkcie x. Jeżeli foton przeleciał przez jedną szczelinę, to co za różnica czy druga jest zasłonięta czy otwarta. Natrafiamy więc na jeszcze jeden trudny aspekt. Wyniki doświadczeń przy jednej szczelinie zasłoniętej i przy obu otwartych są przecież zasadniczo różne. Wskazuje to, że określenie przez którą szczelinę przeleciał foton, niszczy obraz interferencyjny. Rzeczywiście tak jest. W dalszym ciągu wykładu (po omówieniu zasady nieozna-czoności) głębiej uzasadnimy ten fakt.

Na zakończenie podkreślmy raz jeszcze, że nasze rozważania dotyczące interferencji świa-

tła (fotonów) mogą równie dobrze dotyczyć dowolnych cząstek materialnych, jak np. elektrony czy protony. Co więcej dzisiejsza technika doświadczalna pozwala przeprowadzać eksperymenty interferencyjne, w których uczestniczą atomy. Odpowiednio przygotowane atomy tworzą tzw. kondensat Bose-Einsteina, w którym bada się różnorodne zjawiska. Zagadnienia te, ze względu na falowy charakter materii, nazywane bywają optyką atomową.

1.3 Dualizm korpuskularno–falowy

1.3.1 Podsumowanie omawianych doświadczeń

- **1.** Pojedynczy foton ulega ugięciu na szczelinie i trafia w ekran losowo. Nie umiemy przewidzieć, gdzie konkretnie trafi.
- 2. Długotrwała obserwacja (sumowanie rejestracji pojedynczych fotonów) sprawia iż powstaje obrazu interferencyjnego (prążków jasnych i ciemnych). Potrafimy ściśle przewidzieć gdzie powstaną prążki jasne, a gdzie ciemne. Sugeruje to, że fotony trafiają w pewne punkty ekranu z większym, a w inne z mniejszym prawdopodobieństwem.
- **3.** W pewnych sytuacjach sensowny wydaje się opis korpuskularny, a w innych falowy. Jak trzeba więc postępować, aby pogodzić ze sobą dwa, zasadniczo różne, typy podejść teore-tycznych?
- 4. Warunkiem otrzymania obrazu interferencyjnego jest niemożność określenia przez którą szczelinę przeleciał foton. Każe to wątpić, czy foton ma dobrze określoną trajektorię (w rozumieniu fizyki klasycznej).

Podsumowując, możemy stwierdzić, że dyskusja zjawiska interferencji prowadzi do tajemniczych, i dziwnych wniosków. Naszą dyskusję prowadziliśmy dla światła – fotonów. Równie dobrze można by rozważać, na przykład, elektrony. Wnioski byłyby identyczne. Piękną dyskusję interferencji elektronów można znaleźć w podręczniku Feynmana (t.I, cz.2, rozdz.37, str.173).

1.3.2 Kwantowa unifikacja obu aspektów

W świetle powyższej dyskusji widzimy, że pełny opis (wszystkich wspomnianych aspektów) zjawiska interferencji nie jest możliwy, jeśli rozumując na gruncie zasad fizyki klasycznej bierzemy pod uwagę tylko podejście korpuskularne, albo tylko falowe. Co więcej, wydawać by się mogło, że bazując na koncepcjach fizyki klasycznej nie można pogodzić obu spojrzeń. Pokażemy, że tak być nie musi, choć automatycznie okaże się konieczna bardzo krytyczna analiza koncepcji i intuicyjnych pojęć obecnych w dobrze znanej fizyce klasycznej. Wiele swojskich i dobrze ugruntowanych intuicji klasycznych trzeba odrzucić, aby poprawnie i spójnie opisać zjawiska mikroświata. Omówimy teraz wskazane wyżej trudności i pozorne paradoksy, choć być może w nieco innej kolejności.

Po pierwsze zauważmy, że określenie przez którą szczelinę przelatuje foton wymaga jakiegoś dodatkowego mechanizmu detekcji. Wiemy zaś, że za taką informację "płacimy" zanikiem obrazu interferencyjnego (por. rysunek 1.1, ekran E_1).

Wniosek : Pomiar (w tym wypadku prosta detekcja fotonu) wykonany na układzie fizycznym w zasadniczy sposób zakłóca układ. Tego nie ma w fizyce klasycznej, gdzie proces pomiaru ma zaniedbywalny wpływ na badany układ fizyczny.

Po drugie, intuicyjnie czujemy, że foton przechodzi przez którąś ze szczelin (nie dzieli się na subcząstki), jednak zachowuje się zupełnie inaczej w zależności od tego, czy druga szczelina jest otwarta, czy nie.

Wniosek : Intuicyjna koncepcja cząstki (fotonu) przelatującego przez określoną szczelinę musi zostać odrzucona. W konsekwencji pojęcie trajektorii cząstki należy postawić pod znakiem zapytania. Trzeba je albo w zasadniczy sposób zrewidować, albo wręcz całkowicie odrzucić.

I wreszcie po trzecie, fotony padające pojedynczo na ekran, stopniowo (wraz z upływem czasu – wzrostem całkowitej liczby zarejestrowanych fotonów) budują obraz interferencyjny. Natomiast dla pojedynczego fotonu mamy wyraźny aspekt probabilistyczny. Mimo, że fotony są emitowane przez źródło w identycznych warunkach, to jednak padają na ekran w różnych punktach. Nie możemy przewidzieć, gdzie trafi pojedynczy foton.

Wniosek : Warunki początkowe nie określają jednoznacznie wyników doświadczenia (stanu końcowego). Tak więc kolejna koncepcja klasyczna musi być zakwestionowana lub wręcz odrzucona. Przewidywania fizyczne dla pojedynczej cząstki mają charakter probabilistyczny. Możemy badać jedynie prawdopodobieństwo tego, że foton trafi w ten czy inny punkt ekranu. Przy wielu cząstkach (wiele kolejnych zdarzeń) potrafimy obliczyć rozkład statystyczny – określić, w które punkty ekranu trafi dużo, a w które mało cząstek.

Zupełnie analogiczne wnioski otrzymamy analizując całkiem inne eksperymenty u podstaw których leży zjawisko interferencji Przykładami mogą być dyfrakcja elektronów na kryształach, rozpraszanie neutronów na jądrach (oddziaływania silne) atomów tworzących ciała o najróżniej-szych strukturach.

1.3.3 Dualizm korpuskularno–falowy

Aspekty falowe i korpuskularne są nierozłączne. Oba są potrzebne do opisu interferencji (jak również wielu innych zjawisk). Światło, a także inne cząstki – składniki mikroświata, zachowują się jak fala i jak faktyczne cząstki materialne. Podejście falowe umożliwia obliczanie prawdopodobieństw tego, co stanie się z cząstką w danej sytuacji fizycznej. Aby to stwierdzenie wyjaśnić, znów powracamy do światła i fotonów.

Informacje o fotonie zawarte są (jest to jedna z możliwości) w natężeniu pola elektrycznego $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ fali elektromagnetycznej. Pole to jest rozwiązaniem równań Maxwella. W przeprowadzonej powyżej analizie f_i (por. (1.3)) oznaczało np. jedną ze składowych pola $\vec{\mathbf{E}}$. Amplitudę fali możemy próbować interpretować jako amplitudę prawdopodobieństwa znalezienia fotonu w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$ w chwili t. Stwierdzenie to oznacza, że kwadrat modułu amplitudy, a więc natężenie światła $I \sim |\vec{\mathbf{E}}|^2$ jest miarą prawdopodobieństwa tego, gdzie (w danej chwili) znajduje się foton (miarą, bo aby w sposób ścisły mówić o prawdopodobieństwie, należałoby najpierw odpowiednio unormować natężenie I do jedynki).

Powyższe rozważania dotyczące fotonu są zdecydowanie nieścisłe, pozwalają jednak wnioskować, że jedna z głównych idei mechaniki kwantowej polegać powinna na tym, aby cząstce przypisać pewną funkcję $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ która nosi cechy fali. Ta funkcja falowa powinna mieć charakter amplitudy prawdopodobieństwa pozwalający na wyliczenie prawdopodobieństwa tego, co może dać pomiar takiej czy innej wielkości fizycznej. Co więcej, falowy charakter funkcji $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ powinien zapewniać możliwości zachodzenia zjawiska interferencji. Oczywiście na razie nie wiemy w jaki sposób wyznaczać taką funkcję, ani też jakimi własnościami powinna się charakteryzować. Na różnorodne, powstające w tym miejscu pytania dotyczące funkcji falowej związanej z daną cząstką, będziemy sukcesywnie odpowiadać w dalszym ciągu wykładu. Na razie poprzestaniemy na postulacie, że z każdą cząstką musimy związać pewną funkcję $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ – funkcję falową.

Należy tu jednak stwierdzić, że choć dyskusja własności światła okazała się być owocna, to jednak fotonom – cząstkom ultrarelatywistycznym, w zasadzie nie można przyporządkować

funkcji falowej (próby takie, mniej czy bardziej udane, znane są z literatury przedmiotu). Analogia "optyczna" jest owocna i pożyteczna. Trzeba jednak pamiętać, że **NIE** wolno iść zbyt daleko i wierzyć, że pole $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ ściśle opisuje stan fotonu. Opis taki wymaga teorii relatywistycznej, jaką jest elektrodynamika kwantowa. W dyskutowanych tutaj zagadnieniach mamy do czynienia jedynie z analogią. Pomimo tego zastrzeżenia, poczynimy jeszcze pewne dodatkowe uwagi na temat światła – fotonów. Wnioski jakie uzyskamy będą bowiem dotyczyć także funkcji falowych związanych z cząstkami materialnymi (elektronami, protonami, itp.).

Równania Maxwella są liniowe, obowiązuje więc zasada superpozycji. Zasada ta stwierdza, że jeśli $\vec{\mathbf{E}}_1$ i $\vec{\mathbf{E}}_2$ opisują fale elektromagnetyczne, to również $a_1\vec{\mathbf{E}}_1 + a_2\vec{\mathbf{E}}_1$ (gdzie a_j są dowolnymi stałymi) także jest taką falą. Zasada ta leży u podstaw klasycznego wyjaśnienia zjawiska interferencji. W fizyce kwantowej, gdzie będziemy mówić o funkcjach falowych $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ zasada superpozycji musi także obowiązywać i dotyczyć właśnie samych funkcji falowych – amplitud prawdopodobieństwa. Sprawia to, że w domenie kwantowej także będziemy mieć do czynienia ze zjawiskami interferencji (na przykład fal związanych z elektronami).

Jak już mówiliśmy, teoria kwantowa (łącząca aspekty korpuskularny i falowy) pozwala jedynie na obliczanie prawdopodobieństw zajścia pewnych zdarzeń (wyników pomiarów). Eksperyment musi więc bazować na wielokrotnych powtórzeniach doświadczenia w identycznych warunkach. W przypadku doświadczenia Young'a potrzeba było bardzo wielu fotonów, aby w końcu powstał obraz interferencyjny, określający gdzie fotony "najchętniej" (z największym prawdopodobieństwem) trafiają w ekran.

1.4 Idea rozkładu spektralnego

1.4.1 Dyskusja eksperymentu polaryzacyjnego

Omówimy teraz inne doświadczenie optyczne, związane z polaryzacją fal świetlnych. Znów podkreślamy, że mówimy o świetle ze względu na większą poglądowość dyskusji. Moglibyśmy równie dobrze mówić o innych doświadczeniach, np. o doświadczeniu Sterna-Gerlacha dotyczącym spinu



Rys. 1.2: Schemat doświadczenia polaryzacyjnego.

elektronu. Układ doświadczalny byłby zupełnie inny. Rolę polaryzatorów spełniałyby odpowiednio skonstruowane magnesy. Analiza doświadczenia byłaby nieco bardziej złożona, lecz zasadnicze

8

8

wnioski pozostałyby niezmienione. Skupimy się więc na dyskusji światła, mając jednak w pamięci wspomniane w poprzedniej części rozdziału ograniczenia.

Rozważamy wiązkę światła spolaryzowanego liniowo i rozprzestrzeniającego się w kierunku osi z i padającą z lewej strony na polaryzator. Falę taką opiszemy za pomocą formuły

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) = E_0 \vec{\mathbf{e}}_{in} e^{i(\omega t - kz)}. \tag{1.11}$$

Jednostkowy wektor polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}_{in}$ tworzy z osią x kąt θ (por. rys 1.2) i ze względu na poprzeczność fali elektromagnetycznej, leży w płaszczyźnie xy. E_0 jest pewną amplitudą fali. Fala ta pada na polaryzator, który przepuszcza światło o polaryzacji wzdłuż $\vec{\mathbf{e}}_p = \vec{\mathbf{e}}_x$, natomiast pochłania fale o polaryzacji wzdłuż $\vec{\mathbf{e}}_y$. A więc za polaryzatorem falę przechodzącą przedstawimy wzorem

$$\vec{\mathbf{E}}_{out}(\vec{\mathbf{r}},t) = E_0' \vec{\mathbf{e}}_x e^{i(\omega t - kz)}, \tag{1.12}$$

co opisuje falę całkowicie spolaryzowaną (również liniowo) wzdłuż kierunku ustawienia polaryzatora.

Ponadto, znane z klasycznej optyki prawo Malusa orzeka, że natężenie światła przechodzącego określone jest przez kąt θ (jaki tworzy wektor polaryzacji padającego światła z kierunkiem ustawienia polaryzatora) wzorem

$$I' = I_0 \cos^2 \theta, \tag{1.13}$$

gdzie I_0 jest natężeniem światła padającego na polaryzator. Gdy polaryzacja fali padającej tworzy kąt $\theta \to 0$ z osią x to "cała fala" przechodzi. Jeżeli zaś $\theta \to \pi/2$, to polaryzator jest nieprzezroczysty dla fali padającej (o polaryzacji prostopadłej do jego ustawienia). Widzimy więc, że analiza tego doświadczenia na poziomie klasycznym, w języku teorii falowej, jest dobrze znana i intuicyjnie oczywista.

Dyskusja korpuskularna

Jak zaś omówić doświadczenie polaryzacyjne w ramach podejścia korpuskularnego?

Sytuacja fizyczna jest ta sama, co przedstawiona na rysunku 1.2. Światło padające ma polaryzację w kierunku $\vec{\mathbf{e}}_{in}$ tworzącym kąt θ z osią x. Załóżmy dalej, że wiązka padająca jest bardzo osłabiona tak, że na polaryzator padają pojedyncze fotony. Detektor zliczający fotony umieszczony jest zaraz za polaryzatorem, jego "kliknięcie" oznacza, że foton przeszedł przez polaryzator. Zgodnie z naszą intuicją foton albo przejdzie przez polaryzator, albo nie. Nie wiemy na pewno, co się stanie z fotonem o polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}_{in} \neq \vec{\mathbf{e}}_{p}$. Musimy myśleć w kategoriach probabilistycznych. Nonsensem jest bowiem "'ułamek fotonu"'. Po doświadczeniu z wieloma fotonami (a więc po dostatecznie długim czasie), gdy źródło wyemituje $N \gg 1$ fotonów, możemy oczekiwać, że detektor za polaryzatorem zarejestruje $N \cos^2 \theta$ fotonów. Efekt (rezultat) klasyczny, zgodny z teorią falową odtwarza się dopiero wtedy, gdy N jest duże. Potwierdza się więc oczekiwanie, że opis pojedynczego fotonu musi mieć aspekt probabilistyczny. Oznacza to, że znów jesteśmy zmuszeni zrewidować pojęcia intuicyjne, oczywiste na gruncie fizyki klasycznej.

1.4.2 Wnioski kwantowo-mechaniczne

- 1. Pomiar (w tym wypadku detekcja fotonu po przejściu przez polaryzator), może dawać tylko pewne, ściśle określone wyniki (tzw. rezultaty lub wartości własne). W dyskutowanym doświadczeniu mamy dwie możliwości
 - foton przechodzi przez polaryzator;
 - foton nie przechodzi.

Wynik pomiaru jest więc "skwantowany" – przyjmuje tylko określone dopuszczalne wartości. W przypadku klasycznym, nie ma ograniczeń na wynik doświadczenia, natężenie I'fali przechodzącej (przy danym I_0) może przyjmować dowolne wartości.

2. Każdemu dopuszczalnemu wynikowi pomiaru (doświadczenia) odpowiada tzw. stan własny. Tutaj mamy dwa takie stany,

$$\vec{\mathbf{e}}_{in} = \vec{\mathbf{e}}_x, \quad \text{oraz} \quad \vec{\mathbf{e}}_{in} = \vec{\mathbf{e}}_y.$$
 (1.14)

Jeżeli polaryzację fotonu padającego określa $\vec{\mathbf{e}}_{in} = \vec{\mathbf{e}}_x$, to foton przechodzi przez polaryzator, jeżeli zaś $\vec{\mathbf{e}}_{in} = \vec{\mathbf{e}}_y$, to foton jest pochłonięty i nie przechodzi. Odpowiedniość między rezultatami (wartościami) własnymi, a stanami własnymi można więc określić tak: jeśli foton przed pomiarem (przejściem przez polaryzator) jest w jednym ze stanów własnych to rezultat pomiaru występuje z prawdopodobieństwem 1 i jest odpowiednim rezultatem (wartością) własną.

3. Jeżeli przed pomiarem (tj. przed przejściem przez polaryzator) stan fotonu jest dowolny (np. $\vec{\mathbf{e}}_{in} = (\cos \theta, \sin \theta)$, jak na rysunku 1.2), to jedynie możliwe jest określenia prawdopodobieństwa otrzymania jednego z rezultatów własnych. Możemy wówczas mówić, że z takim to a takim prawdopodobieństwem foton przejdzie przez polaryzator. Aby znaleźć to prawdopodobieństwo, trzeba stan fotonu rozłożyć na kombinację liniową stanów własnych. W naszym przypadku mamy

$$\vec{\mathbf{e}}_{in} = \vec{\mathbf{e}}_x \cos\theta + \vec{\mathbf{e}}_y \sin\theta. \tag{1.15}$$

Prawdopodobieństwo otrzymania w wyniku pomiaru jednego z rezultatów własnych otrzymujemy biorąc kwadrat modułu współczynnika stojącego przy danym stanie własnym. Oczywiście suma prawdopodobieństw wszystkich możliwych rezultatów pomiaru musi dawać 1. Ostatnie żądanie wynika stąd, że jakikolwiek (spośród dopuszczalnych) wynik otrzymujemy z pewnością, a więc z prawdopodobieństwem 1. W przypadku doświadczenia polaryzacyjnego, z (1.15) wynika, że

$$P_{przejście} = \cos^2 \theta, \qquad \text{oraz} \qquad P_{absorpcja} = \sin^2 \theta.$$
 (1.16)

Nietrudno zauważyć, że prawdopodobieństwa te można wyrazić następująco

$$P_{przejście} = \left| \vec{\mathbf{e}}_{in} \cdot \vec{\mathbf{e}}_x \right|^2 = \left| \left(\vec{\mathbf{e}}_x \cos \theta + \vec{\mathbf{e}}_y \sin \theta \right) \cdot \vec{\mathbf{e}}_x \right|^2 = \cos^2 \theta$$
(1.17a)

$$P_{absorpcja} = \left| \vec{\mathbf{e}}_{in} \cdot \vec{\mathbf{e}}_{y} \right|^{2} = \left| \left(\vec{\mathbf{e}}_{x} \cos \theta + \vec{\mathbf{e}}_{y} \sin \theta \right) \cdot \vec{\mathbf{e}}_{y} \right|^{2} = \sin^{2} \theta.$$
(1.17b)

Odpowiednie prawdopodobieństwa są więc kwadratami modułów rzutów wektora polaryzacji fotonu padającego na stany własne: $\vec{\mathbf{e}}_x$ – "przejdzie" oraz $\vec{\mathbf{e}}_y$ – "nie przejdzie". Suma tych prawdopodobieństw jest oczywiście równa 1, tak jak być powinno. I tak na przykład, gdy $\theta = \pi/2$ otrzymujemy $P_{przejście} = 0$, $P_{absorpcja} = 1$. Przedstawione tu zasady stanowią przykład koncepcji tzw. rozkładu spektralnego. Rozkład typu (1.15) jest specyficzny dla omawianego doświadczenia polaryzacyjnego i wynika on z kierunków narzuconych przez wybraną orientację polaryzatora. W ogólnym wypadku, analogiczne rozkłady są określone charakterem eksperymentu i mogą być bardzo różne. W trakcie wykładu napotkamy wiele różnych przykładów takich rozkładów – rozkładów spektralnych.

4. Za analizatorem światło jest całkowicie spolaryzowane wzdłuż kierunku $\vec{\mathbf{e}}_p = \vec{\mathbf{e}}_x$. Jeśli dalej umieścimy drugi, tak samo zorientowany polaryzator to fotony nań padające mają już ściśle określoną polaryzację $\vec{\mathbf{e}}_p' = \vec{\mathbf{e}}_x$. A więc według pkt. 2 i 3 znajdują się w stanie własnym odpowiadającym ustawieniu drugiego polaryzatora. Wobec tego przejdą przezeń z prawdopodobieństwem równym jedności. Z powyższych rozważań wynika, że skutkiem pierwszego pomiaru polaryzacji dla fotonu, który miał polaryzacją dowolną $\vec{\mathbf{e}}_{in} = (\cos \theta, \sin \theta)$, jest skokowa jej zmiana na $\vec{\mathbf{e}}_x$. Przed polaryzatorem mieliśmy $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) \parallel \vec{\mathbf{e}}_{in}$. Po przejściu mamy dodatkową informację – foton przeszedł. Ta nowa informacja przejawia się w zmianie stanu. Polaryzacja jest teraz opisana wektorem $\vec{\mathbf{e}}_x$. Potwierdza to poczynione uprzednio stwierdzenie, że pomiar w istotny sposób zakłóca (wręcz zmienia) stan układu fizycznego.

Omawiane tutaj doświadczenie polaryzacyjne pozwala wyrobić sobie pewne intuicje dotyczące zasadniczych koncepcji mechaniki kwantowej. Jej formalizm matematyczny jest bowiem bardzo złożony i często koncepcje fizyczne są ukryte w "gąszczu matematycznym".

Rozdział 2

Funkcje falowe i równanie Schrödingera

2.1 Funkcja falowa

W poprzednim rozdziale stwierdziliśmy, że do pełnego opisu zjawisk mikroświata, opisu łączącego aspekty falowe i korpuskularne, potrzebujemy zupełnie nowego podejścia, całkiem innego niż fizyka klasyczna. Omawialiśmy zjawiska dotyczące fotonów, jednak uzyskaliśmy pewne ogólne wnioski dotyczące szerszej klasy układów.

Hipoteza de Broglie'a dotyczy dowolnych cząstek elementarnych. Według tej hipotezy, cząstki materialne (podobnie jak foton) mają zarówno własności falowe, jak i korpuskularne. Wskazuje na to np. dyfrakcja elektronów na kryształach (doświadczenie Davissona i Germera w 1927 roku). Wobec tego z cząstką o energii E i pędzie $\vec{\mathbf{p}}$ łączymy fale materii o częstości $\omega = 2\pi\nu$ i wektorze falowym $\vec{\mathbf{k}}$ w następujący sposób

$$E = \hbar\omega = h\nu, \qquad \vec{\mathbf{p}} = \hbar \vec{\mathbf{k}}, \tag{2.1}$$

przy czym długość fali λ wynosi

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{\mathbf{k}}|} = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{\mathbf{p}}|} = \frac{\hbar}{|\vec{\mathbf{p}}|}.$$
(2.2)

Zauważmy tutaj, że z (2.1) wynika $\nu = E/h$. Przez analogię z fotonami, chciałoby się wówczas napisać $\lambda = c/\nu$. Tak jednak **NIE** wolno robić, ponieważ cząstki na ogół mają masę $m \neq 0$, dlatego też ich prędkość musi być mniejsza od c. Foton poruszający się z prędkością światła jest więc cząstką o wyjątkowych własnościach.

Analiza przeprowadzona w poprzednim rozdziale wskazuje, że obiekty kwantowo-mechaniczne zachowują się niekiedy jak cząstki, a niekiedy jak fale. Sprawia to, że ich opis musi być zupełnie inny niż w przypadku klasycznym Pojęcia jakie tutaj wprowadzimy będą uściślane i dalej wyjaśniane w kolejnych rozdziałach.

Przypomnijmy w tym miejscu, że w mechanice klasycznej układ fizyczny jest opisany zbiorem współrzędnych i pędów uogólnionych. Np. cząstka klasyczna jest opisana przez trzy składowe położenia $\vec{\mathbf{x}}(t)$ i trzy składowe pędu $\vec{\mathbf{p}}(t)$, a więc łącznie przez 6 funkcji czasu. Zależność od czasu współrzędnych i pędów uogólnionych wynika np. z hamiltonowskich równań ruchu. Są to równania różniczkowe, które pozwalają jednoznacznie i ściśle przewidzieć późniejszy stan układu, pod warunkiem, że znany jest stan w pewnej chwili wcześniejszej (początkowej). Współrzędne uogólnione są sparametryzowane czasem, więc wyznaczają trajektorię układu w funkcji czasu.

Przechodząc do zjawisk mikroświata radykalnie zmieniamy sposób jego opisu.

Postulujemy, że układ fizyczny (na razie skupimy uwagę na pojedynczej cząstce) jest w pełni opisany za pomocą tzw. funkcji falowej, którą zwykle oznaczamy jako

 $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ – funkcja falowa.

Mówimy też czasem, że stan układu jest dany funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$.

Podkreślmy jeszcze, że wektor $\vec{\mathbf{r}}$ występujący jako argument funkcji falowej nie wiąże się w żaden prosty sposób z położeniem cząstki. Funkcja falowa może także zależeć od innych wielkości (parametrów), ale od ilu i jakich, zależy od tego jaki układ fizyczny chcemy opisywać. Stan kwantowo-mechaniczny układu (a więc funkcja falowa) to nieskończenie wiele liczb – wartości funkcji falowej we wszystkich dopuszczalnych punktach $\vec{\mathbf{r}}$ dla kolejnych chwil czasu t. Należy tutaj podkreślić, że kwantowo-mechaniczna funkcja falowa może w ogólności być funkcją zespoloną

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) \in \mathbb{C}.$$

Jeżeli tylko potrafimy określić (znaleźć) odpowiednią funkcję falową, twierdzimy wówczas, że zawiera pełną (jaka tylko jest dostępna) informację o rozważanym układzie fizycznym.

Kapitalne znaczenie w mechanice kwantowej ma zasada superpozycji. Sprowadza się ona do następującego postulatu (żądania)

Jeśli $\psi_1(\vec{\mathbf{r}},t)$ i $\psi_2(\vec{\mathbf{r}},t)$ są funkcjami falowymi układu fizycznego (cząstki) to wówczas ich superpozycja

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \alpha_1 \psi_1(\vec{\mathbf{r}},t) + \alpha_2 \psi_2(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (2.5)$$

co zachodzi dla dla dowolnych $\alpha_1, \ \alpha_2 \in \mathbb{C}$, jest także funkcją falową. Postulat ten oczywiście dotyczy kombinacji liniowej dowolnej ilości funkcji falowych, można go bowiem stosować sukcesywnie.

Dzięki żądaniu spełnienia zasady superpozycji możemy opisywać efekty interferencyjne, tak charakterystyczne dla zjawisk mikroświata.

Co więcej, z postulatu tego płynie ważny wniosek. Funkcje falowe określamy (budujemy) jako rozwiązania pewnego równania falowego. Zasada superpozycji narzuca żądanie, aby odpowiednie równanie falowe było liniowe: kombinacja liniowa rozwiązań też musi być funkcją falową – innym rozwiązaniem tego równania. Matematycznym wyrazem tego warunku jest stwierdzenie, że przestrzeń funkcji falowych musi być przestrzenią wektorową, w której kombinacje liniowe elementów przestrzeni są nadal jej elementami.

2.2 Równanie Schrödingera

W jaki sposób wyznaczać funkcje falowe? Musimy dysponować odpowiednim równaniem, które będzie spełnione przez funkcje falowe. Innymi słowami, potrzebujemy równania, którego rozwiązaniami będą funkcje falowe.

Skupmy na razie uwagę na pojedynczej, bezspinowej cząstce o masie m poruszającej się w pewnym polu tak, że jej energia potencjalna opisywana jest funkcją $V = V(\vec{\mathbf{r}}, t)$ – funkcją

(2.3)

argumentu $\vec{\mathbf{r}}$ i czasu.

Postulujemy, że funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ odpowiadająca rozważanej cząstce spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) + V(\vec{\mathbf{r}}, t) \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$
(2.6)

Równanie to jest jednym z kilku najważniejszych równań fizyki współczesnej, choć powyższa jego postać nie jest najbardziej ogólna, bowiem dotyczy pojedynczej cząstki, a nie dowolnego układu fizycznego. Nieco dalej omówimy ogólniejszą postać równania Schrödingera, które jest jednym z postulatów teorii kwantowej, to znaczy można uzasadniać jego postać, ale nie można go wyprowadzić z jakichkolwiek innych (bardziej fundamentalnych) zasad, czy praw fizycznych. Postulat, że funkcja falowa spełnia równanie Schrödingera możemy uważać za prawo fizyki (o takim samym statusie, jak na przykład prawa Newtona). Każda teoria fizyczna, a zatem także i mechanika kwantowa, musi bazować na pewnych postulatach, czy też aksjomatach. Innym przykładem takich postulatów są równania Maxwella. Można je na różne sposoby uzasadniać, ale nie można ich wyprowadzić z bardziej podstawowych zasad. Ponadto, należy pamiętać, że o prawidłowości teorii fizycznej koniec końców rozstrzyga doświadczenie. Ilość doświadczeń potwierdzających poprawność mechaniki kwantowej (a zatem i równania Schrödingera) jest imponująca.

2.2.1 Uwagi i komentarze

Równanie Schrödingera będzie zasadniczym "obiektem" naszych rozważań. Jego konsekwencje fizyczne są niezwykle złożone, dlatego też nie jest możliwe ogólne omówienie własności tego równania. Wskażemy tutaj jedynie kilka bardzo ogólnych faktów istotnych dla zrozumienia dalszego ciągu wykładu.

1. Równanie Schrödingera jest równaniem zespolonym, na co wskazuje obecna po lewej stronie jednostka urojona $i=\sqrt{-1}.$

Wniosek : Funkcja falowa, jako rozwiązanie równania zespolonego jest funkcją argumentów rzeczywistych, o wartościach zespolonych $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \in \mathbb{C}$.

2. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu względem czasu. Wniosek : Aby rozwiązać równanie Schrödingera musimy znać warunek początkowy dla pewnej chwili t_0

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, t_0) = \psi_0(\vec{\mathbf{r}}). \tag{2.7}$$

Zadanie warunku początkowego określa więc funkcję falową w następnych chwilach czasu. Jest to zgodne z postulatem, że funkcja falowa w pełni określa stan układu: początkowa funkcja falowa i równanie Schrödingera jednoznacznie wyznaczają funkcję falową w innych (późniejszych) chwilach. Równanie Schrödingera jest więc w pełni deterministyczne. Zwróćmy jesz-cze uwagę, że warunek początkowy jest funkcją argumentu $\vec{\mathbf{r}}$, a nie liczbą.

3. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu względem zmiennych przestrzennych, jego prawa strona zawiera bowiem laplasjan

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad \vec{\mathbf{r}} = (x, y, z).$$
(2.8)

 $\mathbf{14}$

Obszar zmienności argumentu $\vec{\mathbf{r}}$ jest w zasadzie nieograniczony, tj. $\vec{\mathbf{r}} \in \mathbb{R}^3$. Niekiedy możemy ów obszar ograniczyć do pewnej (skończonej) objętości. Powiemy o tym bardziej szczegółowo po omówieniu podstawowych własności funkcji falowych.

- 4. W drugim składniku prawej strony równania Schrödingera występuje funkcja $V(\vec{\mathbf{r}}, t)$, oznaczająca energię potencjalną cząstki. Energia potencjalna jest wielkością, przez która po prostu mnożymy funkcję falową. W mechanice kwantowej przyjął się żargon, w którym zamiast słów energia potencjalna używa się skrótowej nazwy potencjał. A zatem, przy dyskusji zagadnień kwantowo-mechanicznych należy pamiętać, że posługujemy się specyficzną terminologią. Konkretne sposoby określania postaci energii potencjalnej omówimy później. Dla cząstki swobodnej (nie oddziałującej z niczym) przyjmujemy $V(\vec{\mathbf{r}}) \equiv 0$, drugiego członu po prawej stronie równania Schrödingera po prostu nie ma.
- 5. Równanie falowe opisujące ewolucję funkcji falowych powinno, jak wiemy, być liniowe. Równanie Schrödingera oczywiście posiada tę własność: jest liniowe. Dzięki temu kombinacja liniowa rozwiązań jest też rozwiązaniem. A zatem, dla jego rozwiązań rzeczywiście obowiązuje zasada superpozycji. Jeśli funkcje falowe ψ_1 i ψ_2 są rozwiązaniami równania Schrödingera, to jest nim również kombinacja liniowa $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$, gdzie $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$. Fakt ten sprawia, co omówimy nieco dalej, że funkcje falowe podlegają zjawisku interferencji.
- 6. Równanie Schrödingera opisuje propagację fali (funkcji falowej). Dla każdej chwili czasu określone jest nieskończenie wiele liczb wartości funkcji ψ dla wszystkich punktów $\vec{\mathbf{r}} \in \mathcal{V} \subset \mathbb{R}^3$. Ginie więc pojęcie trajektorii cząstki, które zostaje zastąpione propagacją fali materii związanej z daną cząstką. Przeprowadzając więc doświadczenie interferencyjne (typu eksperymentu Younga) dla cząstek stwierdzamy, że pytanie przez którą szczelinę przeszła cząstka jest pozbawione sensu fizycznego.

Powyższe uwagi wynikają z matematycznej struktury równania Schrödingera. W następnych częściach tego wykładu poczynimy kolejne kroki pozwalające na dalszą interpretację.

2.2.2 Uzasadnienie równania Schrödingera

Równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej. Mimo to jednak można próbować przeprowadzić jego uzasadnienie. Jest to o tyle pożyteczne, że pozwala zrozumieć pewne dalsze własności tego równania, a także określić zakres jego stosowalności.

Cząstka swobodna

Najprostszym modelem fali, jaki możemy powiązać z cząstką jest (zespolona) fala płaska. Wiemy jednak, że fala taka rozciąga się w całej przestrzeni. Intuicyjnie czujemy, że nie jest to zbyt dobry model, bowiem intuicja fizyczna podpowiada, że cząstka, a zatem i związana z nią funkcja falowa, powinny być jakoś "zlokalizowane" przestrzennie. Własność taką ma pakiet falowy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \int d^3k \ A(\vec{\mathbf{k}}) \ e^{i(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - \omega t)}, \tag{2.9}$$

w którym zależna od wektora falowego amplituda określa wagę z jaką poszczególne fale płaskie wchodzą w skład pakietu. Zastosujemy do pakietu (2.9) postulaty de Broglie'a: $\vec{\mathbf{p}} = \hbar \vec{\mathbf{k}}$, (przy czym długość wektora falowego związana jest z długością fali $|\vec{\mathbf{k}}| = 2\pi/\lambda$) oraz $E = \hbar \omega$. Zamieniamy zmienną całkowania [stałe wciągamy do funkcji A(.)] i mamy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \int d^3 p \ A(\vec{\mathbf{p}}) \ \exp\left[\frac{i \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar}\right].$$
(2.10)

15

Równanie Schrödingera jest liniowe, więc możemy oczekiwać, że superpozycja fal płaskich, a więc pakiet falowy, będzie je spełniać. Wykonujemy więc kolejne różniczkowania, które dają następujące wyniki. Różniczkowanie po czasie prowadzi do

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \int d^3 p \ A(\vec{\mathbf{p}}) \ E \ \exp\left[\frac{i \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar}\right].$$
 (2.11)

Dwukrotnie różniczkując po zmiennych przestrzennych otrzymujemy

$$(-i\hbar \nabla)^{2} \psi(\vec{\mathbf{r}},t) = -\hbar^{2} \nabla^{2} \psi(\vec{\mathbf{r}},t)$$
$$= \int d^{3}p \ A(\vec{\mathbf{p}}) \ \vec{\mathbf{p}}^{2} \exp\left[\frac{i \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar}\right].$$
(2.12)

Odejmując stronami równania (2.11) i (2.12) (podzielone przez 2m), dostajemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = = \int d^3 p \ A(\vec{\mathbf{p}}) \left(E - \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} \right) \exp\left[\frac{i \, \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right].$$
(2.13)

Dla swobodnej cząstki nierelatywistycznej o masie \boldsymbol{m} mamy klasyczny związek

$$E = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m}.\tag{2.14}$$

Możemy więc oczekiwać, że prawa strona równania (2.13) powinna znikać. A zatem znikać powinna również lewa strona, a to prowadzi do równania

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (2.15)$$

które stanowi równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej.

Cząstka w polu zewnętrznym

Aby uzasadnić równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się w polu zewnętrznym rozważymy przypadek pola zachowawczego (gdzie energia potencjalna cząstki nie zależy jawnie od czasu). Klasyczna energia całkowita cząstki to

$$E_{kl} = \frac{\vec{\mathbf{p}}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}_{kl}) = H(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl}), \qquad (2.16)$$

gdzie $\vec{\mathbf{r}}_{kl}$, $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ i $H(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl})$ to odpowiednio położenie, pęd i hamiltonian cząstki klasycznej. W polu zachowawczym energia cząstki jest stała, zaś $\vec{\mathbf{r}}_{kl}$ oraz $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ są dobrze określonymi (przez równania ruchu) funkcjami czasu. W przypadku klasycznym, cząstka jest dobrze zlokalizowana, dlatego też przyjmiemy, że związany z nią pakiet fal de Broglie'a jest wąski – istotnie różny od zera w obszarze małym w porównaniu z jakimikolwiek innymi rozmiarami układu fizycznego. Możemy więc przyjąć, że $\vec{\mathbf{r}}_{kl}$ i $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ z dobrym przybliżeniem opisują ruch centrum pakietu falowego. Co więcej, możemy uznać, że energia $V(\vec{\mathbf{r}})$ jest wolnozmienna w obszarze, gdzie zlokalizowany jest pakiet. Wobec tego możemy napisać

$$V(\vec{\mathbf{r}}) \psi(\vec{\mathbf{r}},t) \approx V(\vec{\mathbf{r}}_{kl}) \psi(\vec{\mathbf{r}},t).$$
(2.17)

W ciągu krótkich przedziałów czasu zmiany pędu $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ są bardzo małe. Wobec tego zarówno E_{kl} jak i $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ są prawie stałe. W pakiecie falowym $E \approx E_{kl}$ oraz $\vec{\mathbf{p}} \approx \vec{\mathbf{p}}_{kl}$ są więc też prawie niezmienne. Możemy zatem wynieść je przed całki w relacjach (2.11)–(2.12). W rezultacie otrzymujemy przybliżone relacje

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \approx E_{kl} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t),$$
(2.18)

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \approx \vec{\mathbf{p}}_{kl}^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(2.19)

Składając trzy powyższe relacje dostajemy

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - V \psi \approx \left(E_{kl} - \frac{\vec{\mathbf{p}}_{kl}}{2m} - V(\vec{\mathbf{r}}_{kl}) \right) \psi \approx 0.$$
(2.20)

A zatem pakiet falowy, przynajmniej w przybliżeniu, spełnia równanie stojące po lewej, czyli właśnie równanie Schrödingera.

Powyższe uzasadnienie można uznać za wystarczające w ramach omawianego przybliżenia – dla wąskiego pakietu falowego. Gdy jednak warunki przybliżenia nie są spełnione, to wówczas postulujemy, że równanie Schrödingera nadal obowiązuje. Na zakończenie powiedzmy, że w literaturze przedmiotu można znaleźć inne uzasadnienia równania Schrödingera. Zawsze jednak trzeba zdawać sobie sprawę, że równanie to jest w gruncie rzeczy jednym z postulatów nierelatywistycznej mechaniki kwantowej.

2.2.3 Dalsze uwagi i komentarze

W powyższym uzasadnieniu równania Schrödingera skorzystaliśmy z klasycznego związku

$$E_{kl} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (2.21)$$

właściwego dla fizyki nierelatywistycznej. Wnioskujemy, że równanie Schrödingera jest równaniem nierelatywistycznym. Oczekujemy więc, że dotyczy ono cząstek, których energie są znacznie mniejsze niż ich energie spoczynkowe

$$E \ll mc^2. \tag{2.22}$$

Konsekwencje tego warunku omówimy w dalszej części wykładu. Wspomnimy tutaj, że można również podać równania relatywistyczne, będące uogólnieniem równania Schrödingera. Takimi równaniami są np. równanie Kleina–Gordona (dla cząstek bezspinowych, patrz *Uzupełnienia*) i równanie Diraca (dla elektronu, cząstek o spinie 1/2).

Jak wiadomo, w przyrodzie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek (przy czym spełnione być muszą odpowiednie zasady zachowania), np. elektron i pozyton mogą zanihilować, emitując przy tym energię unoszoną przez fotony. Aby jednak procesy anihilacji-kreacji mogły mieć miejsce, muszą być dostępne dostatecznie duże energie, bliskie energiom spoczynkowym cząstek. Warunek (2.22) nie jest spełniony, konieczne są wtedy teorie relatywistyczne. A zatem nierelatywistyczne równanie Schrödingera nie opisuje zjawisk, w których mogą zachodzić procesy anihilacji-kreacji (jest ono niewystarczające do ich poprawnego opisu). Z dyskusji tej i z warunku (2.22) wynika więc ograniczenie stosowalności teorii schrödingerowskiej.

Omawiając dalej powyższe uzasadnienie równania Schrödingera zauważmy, że odpowiednie różniczkowania wykonane w równaniach (2.11)-(2.13) pozwalają wypisać odpowiedniości

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow E - \text{energia},$$
 (2.23a)

$$-i\hbar \nabla \longrightarrow \vec{\mathbf{p}} - ped.$$
 (2.23b)

Relacje te wskazują na bliski związek pomiędzy operatorami (w tym wypadku różniczkowymi) działającymi na funkcje falowe, a wielkościami o dobrze określonym sensie fizycznym i mierzalnymi doświadczalnie. Nie będziemy w tym miejscu dalej komentować tej odpowiedniości. Jest ona jednak niezwykle dalekosiężna i ogromnie ważna w całym formalizmie mechaniki kwantowej. W dalszym ciągu wykładu wrócimy do szczegółowej dyskusji operatorów działających na funkcje falowe. Omówimy ich znaczenie, własności, sposoby formalnego ich obliczania, itd.

2.2.4 Uogólnienie

Równanie Schrödingera (2.6) dla pojedynczej, bezspinowej cząstki możemy zapisać w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \hat{H}\psi(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (2.24)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem zdefiniowanym wzorem

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (2.25)$$

który nazwiemy operatorem Hamiltona (w skrócie hamiltonianem) dla (bezspinowej) cząstki o masie m poruszającej się polu, w którym ma ona energię potencjalną $V(\vec{\mathbf{r}}, t)$. Nazwa ta nie powinna być zdumiewająca, bowiem działanie operatora \hat{H} na funkcję falową jest równoważne działaniu operatora z lewej strony, a ten jak wiemy, sprawia iż pojawia się energia cząstki. Dlatego też hamiltonian uznajemy za operator energii cząstki. Nazewnictwo to pochodzi oczywiście z mechaniki klasycznej, gdzie z energią cząstki utożsamiamy jej klasyczny hamiltonian. Podkreślmy jednak, że klasyczny hamiltonian to funkcja współrzędnych i pędów uogólnionych, zaś hamiltonian kwantowo-mechaniczny to operator, który działa na funkcję falową cząstki. Sens fizyczny hamiltonianu pozostaje więc podobny – jest to operator energii – ale jego natura matematyczna jest radykalnie inna.

Zapis równania Schrödingera w formie (2.24) jest nie tylko wygodnym, skrótowym zapisem równania (2.6) dla pojedynczej cząstki, ale także punktem wyjścia do bardzo istotnych uogólnień. Przyjmiemy następujący postulat, uogólniający tezę (2.6).

Niech \hat{H} oznacza hamiltonian (operator energii) pewnego układu fizycznego. Wówczas funkcja falowa $\Psi(t)$ opisująca w pełni stan fizyczny tegoż układu spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t)$$
 (2.26)

które określa ewolucję funkcji falowej w czasie. Do jego rozwiązania potrzebna jest znajomość funkcji falowej $\Psi_0 = \Psi(t_0)$ w pewnej chwili początkowej t_0 .

Nie zaznaczyliśmy tu zależności funkcji falowej od innych zmiennych (dla pojedynczej cząstki było to $\vec{\mathbf{r}} \in \mathbb{R}^3$). W ogólnym przypadku inne zmienne, od których zależy funkcja falowa układu mogą być bardzo różne. Ich charakter matematyczny, sens fizyczny, a także ich ilość, zależy od tego, jaki układ fizyczny jest obiektem naszych badań. Oczywiście rozwiązanie równania (2.26) jest możliwe dopiero wtedy, gdy wiemy jak należy skonstruować hamiltonian dla danego układu fizycznego. Odpowiedzi na to pytanie będziemy poszukiwać w dalszych rozdziałach.

2.3 Własności funkcji falowych

2.3.1 Probabilistyczna interpretacja funkcji falowej

Do tej pory niewiele powiedzieliśmy o samych funkcjach falowych. Równanie Schrödingera pozwala wyznaczyć funkcje falowe. Jak jednak należy je interpretować, jaki jest ich sens fizyczny?

Formułując bardzo ogólną odpowiedź, stwierdzamy, że funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ jest interpretowana jako amplituda prawdopodobieństwa. Aby lepiej zrozumieć znaczenie tego sformułowania ponownie skupimy uwagę na pojedynczej cząstce.

Dla pojedynczej cząstki funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$ w chwili t. Gęstości prawdopodobieństwa, a nie samym prawdopodobieństwem, bowiem argumenty $\vec{\mathbf{r}}$ stanowią zbiór ciągły, dlatego

$$dP(\vec{\mathbf{r}},t) = C |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 d^3r, \qquad (2.27)$$

Jest prawdopodobieństwem tego, że cząstka znajduje się w objętości d^3r wokół punktu $\vec{\mathbf{r}}$ w chwili t. Stała C jest konieczna na to, aby zapewnić właściwe normowanie. Chodzi o to, aby prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek w przestrzeni \mathbb{R}^3 było równe jedności. Jednak $\vec{\mathbf{r}}$ nie jest położeniem cząstki w typowym – klasycznym sensie, funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ określa amplitudę prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu danego punktu $\vec{\mathbf{r}}$. Innymi słowy, wektor $\vec{\mathbf{r}}$ jest położeniem określonym jedynie z pewną gęstością prawdopodobieństwa, równą $|\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2$. Wynika stąd ponownie, że nie możemy określić trajektorii cząstki, w mechanice kwantowej pojęcie to traci sens.

Prawdopodobieństwo (2.27) musi być unormowane, co oznacza, że musi być spełniony warunek

$$\int_{\mathbb{R}^3} dP(\vec{\mathbf{r}}, t) = 1.$$
(2.28)

Podstawiając relację (2.27) wnioskujemy, że musi być

$$C \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r \ |\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2 = 1.$$
(2.29)

Stąd wynika, że funkcja falowa musi spełniać warunek

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r \ |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 < \infty,\tag{2.30}$$

a więc musi być całkowalna w kwadracie. Z relacji (2.29) ewidentnie wynika, że

$$C = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r \, |\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2} = \frac{1}{\|\psi\|^2}.$$
(2.31)

Wobec tego funkcja falowa (prim wcale nie musi oznaczać pochodnej)

$$\psi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \sqrt{C} \quad \psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{\psi(\vec{\mathbf{r}},t)}{\|\psi\|}, \tag{2.32}$$

ma już pożądaną własność

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \left| \psi'(\vec{\mathbf{r}}, t) \right|^2 = 1.$$
(2.33)

Tak więc ograniczając klasę dopuszczalnych funkcji falowych do przestrzeni funkcji całkowalnych w kwadracie, możemy funkcję taką zawsze unormować w sensie powyższych relacji. Będziemy więc, jako funkcje falowe opisujące układ fizyczny, zawsze brać funkcje unormowane do jedynki.

Wniosek : Nie wszystkie matematycznie poprawne rozwiązania równania Schrödingera są fizycznie sensowne. Sens funkcji falowej mają rozwiązania należące do klasy funkcji całkowalnych z kwadratem. Klasa dopuszczalnych fizycznie rozwiązań jest węższa niż klasa wszystkich możliwych rozwiązań. Ograniczenie to ma, jak dalej pokażemy, niezwykle istotne konsekwencje fizyczne.

Funkcje nienormowalne nie mogą odpowiadać dopuszczalnym fizycznie stanom cząstki. Mimo to jednak, w niektórych sytuacjach wygodnie jest posługiwać się funkcjami nienormowalnymi, nie należącymi do klasy funkcji całkowalnych w kwadracie. Dotyczy to tzw. fal płaskich, które omówimy w dalszej części rozdziału, konieczne bowiem będą pewne dodatkowe kroki interpretacyjne.

Ograniczamy więc na razie nasze rozważania do funkcji normowalnych, to jest całkowalnych w kwadracie. Z warunku normalizacyjnego (2.30) lub (2.33) wynikają następujące wnioski.

• Funkcja falowa ma wymiar objętości do potęgi $(-\frac{1}{2})$. Element objętości d^3r ma wymiar m^3 , więc na to aby całka w (2.33) była bezwymiarowa potrzeba by kwadrat modułu $|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2$ miał wymiar m^{-3} . Stąd wynika, że wymiar funkcji falowej wynosi

$$\left[\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\right] = \mathrm{m}^{-3/2},$$
 dla pojedynczej cząstki. (2.34)

- Żądanie unormowania fizycznie sensownej funkcji falowej sprawia, że dwie funkcje falowe różniące się o stały czynnik (tj. $\psi_1 = \alpha \psi_2$, gdzie $\alpha \in \mathbb{C}$) możemy utożsamić. Przedstawiają one ten sam stan fizyczny układu, bowiem w wyniku normowania uzyskamy jedną i tę samą funkcję falową. Do bardziej szczegółowej dyskusji tego wniosku powrócimy w dalszych częściach wykładu.
- W granicy $|\vec{\mathbf{r}}| \rightarrow \infty$ funkcja falowa powinna zerować się

$$\lim_{|\vec{\mathbf{r}}| \to \infty} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0, \tag{2.35}$$

co jest konieczne dla zapewnienia całkowalności w kwadracie.

Jak już wspominaliśmy, teoria schrödingerowska jest nierelatywistyczna i nie opisuje procesów anihilacji-kreacji cząstek. A więc w teorii tej, cząstki nie mogą się pojawiać, ani też znikać. Łącząc ten fakt z interpretacją probabilistyczną funkcji falowych stwierdzamy, że funkcja falowa musi być przynajmniej ciągła, bowiem zapewnia to ciągłość gęstości prawdopodobieństwa. Skok gęstości prawdopodobieństwa oznaczałby, że cząstki (z pewnym prawdopodobieństwem) ulegają anihilacji lub kreacji. Warunek ten znów ogranicza klasę dopuszczalnych fizycznie rozwiązań równania Schrödingera. Pokażemy dalej, że musi być spełniony silniejszy warunek, nie tylko funkcja falowa musi być ciągła, ale także (choć przy pewnych ograniczeniach) musi być ciągła pochodna $\nabla \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \equiv \operatorname{grad} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$.

Rozwiązania równania Schrödingera (dzięki jego liniowości) spełniają zasadę superpozycji: kombinacja liniowa $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ funkcji falowych ψ_1 oraz ψ_2 jest także funkcją falową. Kombinacja ta, ewentualnie po odpowiednim unormowaniu, jest także amplitudą prawdopodobieństwa. Prowadzi ona do gęstości prawdopodobieństwa $|\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2$, z której wynika pojawianie się efektów interferencyjnych typowych dla teorii falowej. Istotnie,

$$\begin{aligned} |\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2 &= (\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2)^*(\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + \alpha_1^*\alpha_2\psi_1^*\psi_2 + \alpha_1\alpha_2^*\psi_1\psi_2^* \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + 2\operatorname{Re}\left\{\alpha_1^*\alpha_2\psi_1^*\psi_2\right\}. \end{aligned}$$
(2.36)

Pierwsze dwa składniki ostatniej równości odpowiadają prawdopodobieństwom związanym z obiema funkcjami ψ_1 oraz ψ_2 oddzielnie, podczas gdy trzeci składnik jest typowym wyrażeniem interferencyjnym (warto porównać kształt tego wyrażenia ze wzorem (1.8)). Dzięki temu równanie Schrödingera wraz z interpretacją probabilistyczną funkcji falowej zapewniają możliwość opisu efektów interferencyjnych.

Funkcja falowa jest więc amplitudą prawdopodobieństwa. Za jej pomocą możemy obliczyć jakie jest prawdopodobieństwo tego, że cząstka znajduje się w danym podobszarze dostępnej dla niej przestrzeni. Funkcja falowa niczego nie mówi o trajektorii cząstki. Pojęcie toru ruchu, tak ważne w fizyce klasycznej nie ma sensu w odniesieniu do obiektów kwantowo-mechanicznych. Ponadto, zasada superpozycji sprawia, że możliwe są efekty interferencyjne.

2.3.2 Gęstość i prąd prawdopodobieństwa

Dodatkowym uzasadnieniem probabilistycznej interpretacji funkcji falowej jest następujące ro-zumowanie.

Gęstość prądu prawdopodobieństwa

Rozważmy znów pojedynczą cząstkę (bezspinową) poruszającą się w polu o potencjale (energii potencjalnej) $V(\vec{\mathbf{r}}, t)$. Funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ tej cząstki spełnia więc równanie Schrödingera, zaś $\psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t)$ równanie sprzężone

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}},t) + V(\vec{\mathbf{r}},t) \psi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (2.37a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t) + V(\vec{\mathbf{r}},t) \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(2.37b)

Oznaczmy teraz gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$ przez $\rho,$ czyli więc

$$\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 \tag{2.38}$$

Niech \mathcal{V}_1 oznacza mały (choć w zasadzie dowolny) podobszar całej przestrzeni dostępnej dla cząstki. Scałkujmy gęstość prawdopodobieństwa po obszarze \mathcal{V}_1 i zróżniczkujmy po czasie. Obliczamy więc pochodną

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \,\psi \,+\,\psi^* \,\frac{\partial \psi}{\partial t}\right). \tag{2.39}$$

Za pomocą równań (2.37) eliminujemy po prawej stronie (2.39) pochodne czasowe i mamy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \left[\left(+\frac{\hbar}{2mi} \,\nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} \,V\psi^* \right) \psi + \psi^* \left(-\frac{\hbar}{2mi} \,\nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} \,V\psi \right) \right].$$
(2.40)

Ponieważ działanie potencjału V na funkcje falowe sprowadza się do mnożenia, zatem człony drugi i czwarty się skracają. Dostajemy więc

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \left[-\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* \right) \right]. \tag{2.41}$$

Odwołamy się teraz do tożsamości znanej z analizy wektorowej, (tzw. twierdzenie Greena), której tu nie będziemy dowodzić, a która obowiązuje dla dowolnych funkcji $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ i $\phi(\vec{\mathbf{r}})$:

$$\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi = \operatorname{div} \left[\phi \left(\nabla \psi \right) - \psi \left(\nabla \phi \right) \right].$$
(2.42)

Na mocy (2.42) z (2.41) otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = -\frac{\hbar}{2mi} \,\int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\operatorname{div} \left[\psi^*\left(\boldsymbol{\nabla}\psi\right) - \psi\left(\boldsymbol{\nabla}\psi^*\right)\right]. \tag{2.43}$$

Wprowadzamy teraz pojęcie prądu prawdopodobieństwa, zdefiniowanego za pomocą relacji

$$\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\vec{\mathbf{r}},t) \left(\nabla \psi(\vec{\mathbf{r}},t) \right) - \psi(\vec{\mathbf{r}},t) \left(\nabla \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t) \right) \right].$$
(2.44)

Stwierdzamy zatem, że gęstość i prąd prawdopodobieństwa określone odpowiednio w (2.38) i (2.44), spełniają równanie (2.43), to jest

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = -\int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\operatorname{div}\left[\,\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t)\,\right],\tag{2.45}$$

które nazwiemy całkowym prawem ciągłości prawdopodobieństwa.

 $\mathbf{21}$

Równanie ciągłości prawdopodobieństwa

Uzyskane prawo możemy interpretować na dwa sposoby. Po pierwsze, obszar \mathcal{V}_1 , po którym całkowaliśmy jest całkowicie dowolny. Wobec tego, z (2.45) wynika równanie ciągłości prawdopodobieństwa w postaci różniczkowej

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{\mathbf{r}}, t) = -\operatorname{div} \vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(2.46)

Zwróćmy uwagę na formalną identyczność powyższego równania ciągłości prawdopodobieństwa z równaniem ciągłości ładunku znanym z elektrodynamiki klasycznej. Zbieżność formalnej postaci równań jest zresztą typowa dla relacji opisujących ciągłość takiej czy innej wielkości fizycznej (np. równanie ciągłości masy w hydrodynamice). Równanie różniczkowe (2.46) jest więc lokalnym prawem zachowania, stwierdza ono, że prawdopodobieństwo nie znika, a może jedynie "przepływać" z jednego podobszaru przestrzeni do innego. Jeszcze lepiej to widać, gdy nieco inaczej zinterpretujemy nasze rezultaty.

Z drugiej strony, możemy po prawej stronie równania (2.45) zastosować całkowe twierdzenie Gaussa. Otrzymujemy wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = -\oint_{\partial \mathcal{V}_1} d\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}},t). \tag{2.47}$$

gdzie $\partial \mathcal{V}_1$ oznacza powierzchnię zamkniętą ograniczającą objętość \mathcal{V}_1 , a $d\vec{\mathbf{S}}$ jest elementem powierzchni stanowiącym wektor prostopadły do powierzchni i skierowany na zewnątrz. Równanie (2.47) jest ewidentnym prawem zachowania. Jeśli wektory $\vec{\mathbf{S}}$ i $\vec{\mathbf{J}}$ tworzą kąt większy niż 90°, wówczas prąd prawdopodobieństwa wpływa do badanej objętości \mathcal{V}_1 , iloczyn skalarny pod całką jest ujemny. Cała prawa strona równania (2.47) jest dodatnia. A zatem i lewa strona jest dodatnia, co oznacza, że gęstość prawdopodobieństwa wzrasta. Sytuacja, w której kąt między omawianymi wektorami jest kątem ostrym, mamy do czynienia z wypływem prądu prawdopodobieństwa, a więc gęstość ρ maleje.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że jeśli rozszerzymy \mathcal{V}_1 do całej przestrzeni \mathbb{R}^3 , to na mocy warunku (2.35) całka po prawej stronie wzoru(2.47) redukuje się do zera. W ten sposób dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \,\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \,\left|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\right|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \left\|\psi\right\|^2 = 0.$$
(2.48)

Oczywiście oznacza to, że norma funkcji falowej jest stała. Nie jest to wynik nieoczekiwany, bowiem funkcji falowa jest unormowana do jedności, więc rzeczywiście jej norma jest stała i równa 1.

2.4 Stacjonarne równanie Schrödingera

2.4.1 Wprowadzenie

Zbadajmy teraz równanie Schrödingera dla pojedynczej cząstki o masie m, której hamiltonian (a więc energia potencjalna) nie zależy od czasu, tj. równanie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \hat{H} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right] \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(2.49)

Szukajmy rozwiązania tego równania w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \varphi(\vec{\mathbf{r}}) g(t). \tag{2.50}$$

,

 $\mathbf{22}$

Wykorzystując to podstawienie w równaniu (2.49) otrzymujemy

$$i\hbar\,\varphi(\vec{\mathbf{r}})\,\frac{dg(t)}{dt} = g(t)\left[-\,\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}})\,\right]\varphi(\vec{\mathbf{r}}),\tag{2.51}$$

skąd oczywiście wynika, że

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{\mathbf{r}})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right] \varphi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(2.52)

Lewa strona jest funkcją wyłącznie czasu, a prawa zależy jedynie od $\vec{\mathbf{r}}$. Równanie (2.52) musi być spełnione dla dowolnej chwili czasu i dla dowolnego $\vec{\mathbf{r}} \in \mathcal{V}$. Wnioskujemy więc, że funkcje (różnych zmiennych) po obu stronach równania muszą być równe pewnej stałej, którą oznaczymy symbolem E i umówimy się nazywać energią cząstki. Znaczenie tak wprowadzonej terminologii wyjaśnimy szczegółowo w trakcie dalszej dyskusji. W myśl poczynionych uwag, stwierdzamy, że równanie (2.52) sprowadza się do pary równań

$$\frac{dg(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}g(t)$$
(2.53a)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}})\right]\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E\varphi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(2.53b)

Rozwiązanie równania (2.53a) jest trywialne

$$g(t) = C_0 \exp\left[-\frac{iE}{\hbar}(t-t_0)\right],\tag{2.54}$$

gdzie t_0 oznacza pewną chwilę początkową. Stałą całkowania C_0 możemy tutaj opuścić, bowiem w iloczynie (2.50) włączymy ją do funkcji $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$. Jest to wygodne, bowiem pisząc teraz

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \varphi(\vec{\mathbf{r}}) \, \exp\left[-\frac{iE}{\hbar}(t-t_0)\right],\tag{2.55}$$

widzimy, że $|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 = |\varphi(\vec{\mathbf{r}})|^2$ i automatycznie normowanie pełnej funkcji falowej sprowadza się do normowania funkcji $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$. Co więcej, cała zależność czasowa pełnej funkcji falowej zawarta jest w czynniku eksponencjalnym. Utożsamienie stałej separacji E z energią cząstki jest więc zgodnie z postulatem de Broglie'a.

Rozwiązanie równania (2.53b) jest oczywiście zależne od postaci energii potencjalnej $V(\vec{\mathbf{r}})$, a więc od tego jaki konkretnie układ fizyczny jest obiektem naszych rozważań. Równanie to – nie zawierające już czasu – nazwiemy stacjonarnym równaniem Schrödingera i zapiszemy nieco ogólniej, w postaci

$$\hat{H}\,\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E\,\varphi(\vec{\mathbf{r}}),\tag{2.56}$$

gdzie dla pojedynczej cząstki hamiltonian \hat{H} dany jest wzorem (2.25). Równanie (2.56) jest o tyle ogólniejsze od (2.53b), że również dopuszcza hamiltoniany inne niż ten właściwy dla jednej cząstki. Zauważmy, że stacjonarne równanie Schrödingera (2.56) ma postać zagadnienia własnego dla operatora \hat{H} . Aby lepiej je zrozumieć i oswoić się z użyciem operatorów, następny rozdział poświęcimy omówieniu narzędzi matematycznych koniecznych do dalszych studiów nad mechaniką kwantową.

Stacjonarne równanie Schrödingera jest niemal tak samo ważne jak równanie pełne (2.6). Wynika to stąd, że dla układu zachowawczego (czyli takiego, w którym energia potencjalna nie zależy od czasu), separacja (2.50) jest zawsze możliwa. Wtedy pełna funkcja falowa ma postać (2.55) i rozwiązanie pełnego równania Schrödingera redukuje się do równania stacjonarnego. Dlatego też kwestiom związanym z rozwiązywaniem stacjonarnego równania Schrödingera poświęcimy najwięcej uwagi.

Ponieważ (zazwyczaj) dopuszczalne energie tworzą zbiór $\{E_n\}$ więc i dopuszczalne (fizycznie sensowne) funkcje falowe stanowią pewną rodzinę funkcyjną. Może tak się zdarzyć, że dla pewnych wartości E_n istnieje kilka funkcji $\varphi_n^{i_n}(\vec{\mathbf{r}})$ spełniających równanie (2.53b). Mówimy wówczas, że energia E jest zdegenerowana. Górny indeks i_n przebiegający zbiór $\{1, 2, \ldots, g_n\}$ numeruje funkcje falowe odpowiadające jednej i tej samej energii E_n , a liczbę g_n nazywamy stopniem degeneracji danej wartości energii. Jeśli zaś danej wartości energii odpowiada tylko jedna funkcja $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ to mówimy, że energia E jest niezdegenerowana i górny indeks $i_n \equiv 1$ jest zbyteczny, więc zwykle go wtedy pomijamy. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera jest więc (na mocy zasady superpozycji) kombinacją liniową

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \sum_{n} \sum_{i_n=1}^{g_n} \alpha_n^{i_n} \varphi_n^{i_n}(\vec{\mathbf{r}}) \exp\left[-\frac{iE_n}{\hbar}(t-t_0)\right], \qquad \alpha_n^{i_n} \in \mathbb{C},$$
(2.57)

którą trzeba (choć bywa to nieproste) odpowiednio unormować.

Poczynione tu uwagi nie są ani w pełni ścisłe, ani wyczerpujące. Są one jednak potrzebne po to, aby móc rozpocząć rozwiązywanie prostych przykładów stacjonarnego równania Schrödingera. W następnych rozdziałach, po wprowadzeniu odpowiednich narzędzi matematycznych, wrócimy do szczegółowej dyskusji, naszkicowanych tu skrótowo, kwestii związanych z własnościami równania Schrödingera i jego fizycznie dopuszczalnych rozwiązań.

2.4.2 Cząstka swobodna

Uzasadniając równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej posłużyliśmy się pojęciem pakietu falowego – superpozycji fal płaskich. Przyjmując równanie Schrödingera jako postulat teorii pokażemy teraz, że fale płaskie (mimo pewnych trudności interpretacyjnych, które także omówimy) są rzeczywiście rozwiązaniami. Dla prostoty rachunków rozważymy problem jednowymiarowy. Uogólnienie do trzech wymiarów nie powinno być trudne, a chcemy uniknąć bardziej złożonej notacji. Będziemy omawiać cząstkę (bezspinową, o masie m) swobodną, nie oddziałującą z niczym. Oczywiście jej energia potencjalna jest trywialna

$$V(x) = 0. (2.58)$$

Nie wprowadzamy tu *a priori* żadnych ograniczeń współrzędnej x, a więc przyjmujemy, że $x \in \mathbb{R}$ (rozważamy cząstkę w całej przestrzeni).

Ewolucję funkcji falowej cząstki opisuje pełne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t).$$
(2.59)

Jak wiemy, równanie to separuje się, więc

$$\psi(x,t) = \phi(x) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right),$$
(2.60)

gdzie E jest energią cząstki, zaś funkcja $\phi(x)$ spełnia stacjonarne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x).$$
(2.61)

Wygodnie jest wprowadzić następujące oznaczenia

$$E = \hbar\omega, \qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \in \mathbb{R}_+,$$
 (2.62)

za pomocą których zapiszemy równanie (2.61) w postaci

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + k^2\phi(x) = 0.$$
(2.63)

Jest to dobrze znane równanie (tzw. równanie typu oscylatora harmonicznego). Rozwiązaniem jest kombinacja liniowa

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}.$$
(2.64)

Wobec tego, pełna funkcja falowa (2.60) cząstki swobodnej ma postać

$$\psi(x,t) = A e^{ikx - i\omega t} + B e^{-ikx - i\omega t}, \qquad (2.65)$$

gdzie skorzystaliśmy z oznaczeń (2.62). Podstawienie tej funkcji falowej do równania Schrödingera (2.59) prowadzi do związku dyspersyjnego

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}.$$
(2.66)

Postulat de Broglie'a mówi, że pęd cząstki $p = \hbar k$, zatem energia

$$E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m}.$$
(2.67)

Energię E identyfikujemy więc z energią kinetyczną cząstki. Energia E jest dodatnia, co tłumaczy czemu w (2.62) napisaliśmy $k \in \mathbb{R}_+$ (ogólnie rzecz biorąc k mogłoby być liczbą zespoloną).

Funkcja falowa $\psi(x,t)$ jest więc złożona z dwóch fal płaskich rozchodzących się w przeciwnych kierunkach z prędkością fazową $v_f = \omega/k$. Aby lepiej zrozumieć sens fizyczny uzyskanego rozwiązania równania Schrödingera obliczmy gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2 = \left| \left(A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) e^{-i\omega t} \right|^2 \\
= \left| A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right|^2 \\
= |A|^2 + |B|^2 + \left(A^* B e^{-2ikx} + A B^* e^{2ikx} \right).$$
(2.68)

Wyrażenie dla $\rho(x,t)$ zawiera ewidentny człon interferencyjny. Dwie fale (przeciwbieżne) o tej samej częstości są spójne, więc mogą interferować tworząc falę stojącą. Najlepiej to widać, jeśli położymy A = B. Wtedy

$$\rho(x,t) = 2 |A|^2 + |A|^2 \left(e^{-2ikx} + e^{2ikx} \right)
= 2 |A|^2 \left(1 + \cos(2kx) \right),$$
(2.69)

co istotnie przedstawia falę stojącą.

Gęstość prądu prawdopodobieństwa obliczamy adaptując do jednego wymiaru wyrażenie (2.44). Otrzymujemy więc

$$J(x,t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\phi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} - \phi(x) \frac{d\phi^*(x)}{dx} \right), \qquad (2.70)$$
bowiem czynnik wykładniczy z czasem się skraca. I dalej, z (2.64) dostajemy

$$J(x,t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\left(A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx} \right) (ik) \left(A e^{ikx} - B e^{-ikx} \right) - \left(A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) (-ik) \left(A^* e^{-ikx} - B^* e^{ikx} \right) \right] \\ = \frac{\hbar k}{m} \left(|A|^2 - |B|^2 \right).$$
(2.71)

Fala $e^{ikx-i\omega t}$ o amplitudzie A biegnie z lewa na prawo (w kierunku rosnących x). Odpowiada jej pierwszy składnik w prądzie prawdopodobieństwa

$$J_{+}(x,t) = \frac{\hbar k}{m} |A|^{2}.$$
(2.72)

Fala $e^{-ikx-i\omega t}$ o amplitudzi
eBbiegnie zaś z prawa na lewo (w kierunku malejącyc
hx)i odpowiada jej prąd prawdopodobieństwa

$$J_{-}(x,t) = -\frac{\hbar k}{m} |B|^{2}.$$
(2.73)

Fale płaskie

Wracamy do dyskusji funkcji falowej (2.64). Jeżeli nie ma jakichś, narzuconych z zewnątrz powodów, rozsądnie jest rozważać dwie fale oddzielnie

• $A \neq 0$ i $B = 0 \Rightarrow J > 0$ – fala biegnąca w prawo;

• A = 0 i $B \neq 0 \Rightarrow J < 0$ – fala biegnąca w lewo.

Do tej pory przyjmowaliśmy, że k dane w (2.62) jest dodatnie i fale biegnące w przeciwnych kierunkach rozróżnialiśmy po znaku stojącym w wykładniku. Aby móc wygodnie dyskutować fale biegnące i w lewo i w prawo dopuśćmy, że $k \in \mathbb{R}$ (obojga znaków). Oba powyższe przypadki możemy teraz zapisać jednym wzorem

$$\psi(x,t) = C \exp(ikx - i\omega t), \qquad (2.74)$$

gdzie $E = \hbar \omega, \ k^2 = 2m\omega/\hbar$, a także

$$\rho(x,t) = |C|^2, \qquad J(x,t) = \frac{k\hbar}{m} |C|^2.$$
(2.75)

Wartość parametru k określa więc wartości pędu i energii cząstki, zaś znak k pozwala identyfikować fale biegnące w prawo (k > 0) i w lewo (k < 0).

Klasyczna prędkość cząstki (o wątpliwym sensie w mechanice kwantowej) wynosi $v_{kl} = p/m = \hbar k/m$. Mówimy o tym, aby zestawić v_{kl} z prędkościami charakteryzującymi falę. Fala związana z cząstką ma prędkość fazową

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{p^2}{2mp} = \frac{p}{2m} = \frac{v_{kl}}{2}.$$
(2.76)

Natomiast jej prędkość grupowa wynika ze związku dyspersyjnego (2.66)

$$v_g = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right) = \frac{\hbar k}{m} = v_{kl}.$$
(2.77)

Widzimy więc, że na gruncie mechaniki kwantowej, gdzie cząstkę opisuje funkcja falowa, koncepcja prędkości cząstki (w ścisłym, klasycznym znaczeniu) jest rzeczywiście wątpliwa. Znacznie bezpieczniej jest mówić o pędzie cząstki. Zauważmy, że z postaci gęstości $\rho(x,t)$ danej czy to w (2.68) czy w (2.75) wynika problem z normowaniem funkcji falowej. Widzimy, że $\int dx \ \rho(x,t)$ obliczana na całej osi jest rozbieżna, i nie może być skojarzona z prawdopodobieństwem. Fale płaskie nie mogą więc przedstawiać dopuszczalnych fizycznie stanów cząstki i tym samym sprawiają kłopot natury interpretacyjnej. Warto sobie zdać sprawę, że fale płaskie w nieograniczonej przestrzeni są także kłopotliwe w zwykłych zagadnieniach fizyki klasycznej. Jednym ze sposobów, i to chyba najbardziej eleganckim,uniknięcia kłopotów "normalizacyjnych" jest konsekwentny opis cząstek za pomocą pakietów falowych. Przykład takiego opisu zamieszczony jest w Uzupełnieniach.

Inny sposób polega na zmianie interpretacji. Łącząc wzory (2.75) i (2.77) dostajemy $J(x,t) = v_{kl}|C|^2 = v_{kl}\rho(x,t)$. Wyrażenie to przypomina klasyczną formułę dla gęstości prądu elektrycznego $\mathbf{j}_q = \rho_q \mathbf{v}$ związanego z ładunkami elektrycznymi o gęstości ρ_q poruszającymi się z prędkością \mathbf{v} . Analogia ta pozwala interpretować fale płaskie jako fale odpowiadające ciągłemu strumieniowi cząstek. Amplituda $|C|^2$ jest wtedy miarą gęstości strumienia cząstek – tego ile cząstek zawiera się w jednostce objętości strumienia. Można wykazać (choć nie jest to wcale proste), że uzyskane w ten sposób przewidywania fizyczne są identyczne z przewidywaniami otrzymanymi dla pakietów falowych.

Mimo omówionych problemów interpretacyjnych fale płaskie typu (2.74) bywają pożytecznym, bo matematycznie prostym, narzędziem w wielu zagadnieniach mechaniki kwantowej. Przy posługiwaniu się nimi należy jednak wykazać się sporą dozą ostrożności. Problem w tym, że fale płaskie są nienormowalne. Nazywanie ich funkcjami falowymi wydaje się więc być pewnym nadużyciem terminologicznym (niestety dość częstym). Do dyskusji tych problemów wrócimy raz jeszcze po wprowadzeniu pojęć reprezentacji położeniowej i pędowej.

2.4.3 Stany związane i rozproszeniowe

Prowadząc dalszą dyskusję pozostajemy przy bezspinowej cząstce poruszającej się w pewnym polu tak, że jej energia potencjalna nie zależy od czasu. Rozwiązania równania Schrödingera mają postać sfaktoryzowaną (2.55), przy czym funkcja $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ spełnia równanie stacjonarne (2.53b). Oczywiste jest, że wartość *E* całkowitej energii cząstki determinuje charakter rozwiązań. Załóżmy, że energia potencjalna $V(\vec{\mathbf{r}})$ zmienia się w granicach

$$V_{min} \leqslant V(\vec{\mathbf{r}}) \leqslant V_{max}.$$
 (2.78)

Energia całkowita cząstki jest sumą energii kinetycznej (dodatniej) i potencjalnej. Oczywiście więc $E > V_{min}$. Rozwiązania równania Schrödingera dla $E \leq V_{min}$ są niemożliwe (niefizyczne). Pozostają więc do rozważenia dwa przypadki

(i)
$$V_{min} < E < V_{max},$$
 (2.79a)

$$(\mathbf{ii}) \quad E > V_{max}. \tag{2.79b}$$

Te dwie sytuacje są zasadniczo różne. Scharakteryzujemy je bez podawania ścisłych dowodów matematycznych.

ad (i) Rozwiązania równania Schrödingera odpowiadające energiom $E < V_{max}$ nazwiemy stanami związanymi. Nazwa ta bierze się z mechaniki klasycznej, gdzie ruch cząstki jest w takim przypadku ograniczony. Stany związane odpowiadają normowalnym funkcjom falowym (znikającym przy dużych $|\vec{\mathbf{r}}|$, patrz (2.35)). Funkcje te odpowiadają z kolei energiom, które tworzą zbiór dyskretny. Tylko pewne energie z przedziału (V_{min}, V_{max}) prowadzą do fizycznie sensownych rozwiązań równania Schrödingera. Stany związane mają więc skwantowane poziomy energetyczne. ad (ii) Gdy energia całkowita cząstki $E > V_{max}$ wówczas dozwolone rozwiązania równania Schrödingera są możliwe dla dowolnych energii. Innymi słowy, dozwolone energie (większe niż V_{max}) tworzą zbiór ciągły. W tym przypadku rozwiązaniami równania Schrödingera są funkcje nienormowalne, które dla $|\vec{\mathbf{r}}| \to \infty$ zachowują się jak fale płaskie. Stany takie nazywamy rozproszeniowymi, ponieważ w przypadku klasycznym ruch cząstki byłby nieograniczony i odpowiadałby, przy $|\vec{\mathbf{r}}| \to \infty$, cząstce swobodnej, która ulega rozpraszaniu na potencjale $V(\vec{\mathbf{r}})$. Konsekwentne stosowanie pakietów falowych pozwala ominąć problemy związane z funkcjami nienormowalnymi. Niestety jest to znacznie bardziej złożone matematycznie. W praktyce, przy dyskusji stanów rozproszeniowych, posługujemy się falami płaskimi, reinterpretując ich amplitudy jako miary gęstości strumienia cząstek.

Na zakończenie dość ogólnej dyskusji stanów związanych i rozproszeniowych zwróćmy uwagę, że wartości V_{min} i V_{max} nie muszą być skończone, co omówimy na przykładach.

• Nieskończona jednowymiarowa jama potencjału określona jest za pomocą potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ +\infty, & \text{dla } |x| > a. \end{cases}$$
(2.80)

Ruch cząstki możliwy jest jedynie w obszarze |x| < a, bo energia całkowita nie może być nieskończona. Funkcja falowa poza obszarem |x| < a znika. Wewnątrz tego obszaru spodziewamy się stanów związanych opisanych normowalnymi funkcjami falowymi, Energie tych stanów będą skwantowane – tworzą dyskretny zbiór wartości i leżą w przedziale $0 < E < V_{max} = +\infty$.

• Jednowymiarowa skończona jama potencjału odpowiada przykładowo energii potencjalnej

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ V_0, & \text{dla } |x| > a \text{ przy czym } V_0 > 0. \end{cases}$$
(2.81)

W tym przypadku $V_{min} = 0$ oraz $V_{max} = V_0$, mamy więc dwie możliwe sytuacje. Dla energii całkowitych $0 < E < V_0$ oczekujemy, że w jamie będą stany związane odpowiadające skwantowanym (dyskretnym) poziomom energetycznym. Natomiast dla energii $E > V_{max} = V_0$ spodziewamy się stanów rozproszeniowych o dowolnych (dodatnich) energiach, które daleko od jamy (tj. dla $|x| \gg a$) zachowują się jak fale płaskie.

• Energia potencjalna jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masiemi częstości ω dana jest wzorem

$$V_{osc}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2,$$
(2.82)

więc $V_{min} = 0$ zaś $V_{max} = +\infty$. Energie oscylatora leżą więc w przedziale $(0, \infty)$. Oczekujemy jedynie stanów związanych odpowiadających dyskretnym energiom. Dozwolone poziomy energetyczne oscylatora są skwantowane.

• W atomie wodoru proton i elektron oddziałują coulombowsko. Energia potencjalna elektronu wynosi

$$V(\vec{\mathbf{r}}) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{\mathbf{r}}|},\tag{2.83}$$

a więc $V_{min} \to -\infty$, natomiast $V_{max} = 0$. Dla energii E < 0 spodziewamy się stanów związanych. Jest to intuicyjnie zrozumiałe, bowiem aby zjonizować atom trzeba elektronowi dostarczyć energię niezbędną do "zerwania" wiązania. Jeśli zaś energia elektronu E > 0to oczekujemy stanów rozproszeniowych. Swobodny elektron może ulec rozproszeniu na protonie i po oddziaływaniu ponownie być swobodny. Wszystkie z tych przykładów są przedmiotem szczegółowej dyskusji w dalszych rozdziałach lub w Uzupełnieniach.

2.4.4 Warunki ciągłości dla funkcji falowych

Jak już wspominaliśmy, funkcja falowa powinna być ciągła, zapewnia to bowiem, że nie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek. Prawo ciągłości prawdopodobieństwa (2.47) wymaga ponadto, aby i prąd prawdopodobieństwa był ciągły. Skoro ρ nie doznaje skoku, to również i prąd $\vec{\mathbf{J}}$ powinien być ciągły. Z określenia (2.44) wynika więc, że funkcja falowa powinna być ciągła wraz z przestrzennymi pochodnymi pierwszego rzędu.

Powyższe warunki ciągłości dla funkcji falowych obowiązują w przypadku gdy energia potencjalna cząstki jest ciągła, co ma miejsce w realnych sytuacjach fizycznych. Czasami jednak modelujemy rzeczywistość nieciągłą energią potencjalną (jak na przykład w (2.80) i (2.81). Jeżeli skok potencjału jest skończony, wówczas żądanie ciągłości funkcji falowej wraz z pochodnymi pozostaje w mocy.

Jeżeli natomiast w pewnym obszarze mamy $V = \infty$, to obszar ten jest dla cząstki niedostępny (energia cząstki nie może być nieskończona). Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w takim obszarze jest tożsamościowo równe zeru, więc i funkcja falowa musi w nim znikać. Wobec tego na granicach obszaru dostępnego dla cząstki gęstość prawdopodobieństwa, która musi być ciągła, powinna spadać do zera. A więc na brzegu dostępnego dla cząstki obszaru mamy $\psi|_{\partial V} = 0$. Skoro więc funkcja falowa znika na brzegu, to również znika tam prąd \vec{J} . Wewnątrz obszaru mamy $\vec{J} \neq 0$, na brzegu i na zewnątrz $\vec{J} = 0$. Z faktów tych nie wynika jednak, że na granicy dostępnego obszaru pochodne przestrzenne funkcji falowej powinny być ciągłe. A zatem w punktach, gdzie energia potencjalna doznaje skoku nieskończonego, żądamy ciągłości (czyli zerowania się) tylko funkcji falowej.

Rozdział 3

Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej

W zasadzie wykład metod matematycznych fizyki (II-gi rok studiów) powinien zapewnić odpowiednie przygotowanie matematyczne czytelnika. Mimo to jednak choćby dla ustalenia notacji) przypomnimy tu najistotniejsze fakty. Podkreślamy, że celem niniejszego wykładu nie jest ścisłość matematyczna, lecz raczej poglądowość, która pozwala skoncentrować się bardziej na fizycznych, niż matematycznych aspektach mechaniki kwantowej. Wiele stwierdzeń, czy własności obiektów matematycznych podamy bez dowodów, czy wyprowadzeń. Czytelnika zainteresowanego fizyką matematyczną odsyłamy do bardziej specjalistycznej literatury.

3.1 Przestrzeń funkcji falowych i operatory

3.1.1 Przestrzeń funkcji falowych – przestrzeń Hilberta

Uwaga :

W wielu poniższych wzorach będziemy pomijać argumenty funkcji, co nie powinno wpłynąć na przejrzystość i sensowność formuł.

Przestrzeń wektorowa $\,\mathcal{F}\,$ funkcji falowych

Interpretacja probabilistyczna narzuca na funkcje falowe cząstki (układu fizycznego) warunek

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \, |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 = \|\psi\|^2 = 1.$$
(3.1)

Ogranicza to klasę dopuszczalnych funkcji falowych do przestrzeni funkcji całkowalnych z kwadratem. Przestrzeń ta jest przestrzenią Hilberta, oznaczaną zazwyczaj przez \mathcal{L}^2 . Dodatkowe przesłanki fizyczne każą dalej ograniczyć przestrzeń funkcyjną. Żądamy więc, aby funkcje falowe miały własności:

- były ciągłe i różniczkowalne tyle razy ile trzeba;
- \bullet na brzegach obszaru ${\mathcal V}$ funkcje falowe powinny znikać;
- jeśli \mathcal{V} obszar nieskończony, to $\lim_{|\vec{\mathbf{r}}|\to\infty}\psi(\vec{\mathbf{r}})=0.$

A zatem pracujemy na ogół w podprzestrzeni przestrzeni \mathcal{L}^2 . Podprzestrzeń tą oznaczymy przez \mathcal{F} . W niektórych przypadkach wygodnie jest pracować w przestrzeni funkcji nienormowalnych w powyższym sensie. Sytuacja taka ma miejsce np. dla cząstki swobodnej (gdy energia potencjalna znika). O sytuacji tej już wspominaliśmy i wskazaliśmy na sposoby ominięcia kłopotów z funkcjami nienormowalnymi. Powrócimy do tego problemu później.

Fakt, ze funkcje falowe tworzą przestrzeń wektorową jest bardzo istotny. Własności przestrzeni wektorowych wskazują, że kombinacje liniowe funkcji falowych są także funkcjami falowymi. W ten sposób, niejako automatycznie uwzględniamy zasadę superpozycji.

Przestrzeń ${\mathcal F}$ jest wyposażona w naturalny iloczyn skalarny

$$\varphi, \psi \in \mathcal{F} \longrightarrow \langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}, \tag{3.2}$$

który jest zdefiniowany przez następującą całkę

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \; \varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
 (3.3)

Iloczyn skalarny w przestrzeni wektorowej musi spełniać warunki:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*,$$
 (3.4a)

$$\langle \varphi | (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) \rangle = \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle, \qquad (3.4b)$$

$$\langle \left(\lambda_1 \,\varphi_1 \,+\, \lambda_2 \,\varphi_2\right) \,|\,\psi\,\rangle \ = \ \lambda_1^* \,\langle\,\varphi_1 \,|\,\psi\,\rangle \ + \ \lambda_2^* \,\langle\,\varphi_2 \,|\,\psi\,\rangle. \tag{3.4c}$$

przy czym relacja (3.4c) wynika z dwóch poprzednich. Formuły (3.4b) i (3.4c) oznaczają, jak mówimy, że iloczyn skalarny jest liniowy w drugim, a antyliniowy w pierwszym składniku.

Z definicji iloczynu skalarnego wynika określenie normy wektora z przestrzeni \mathcal{F}

$$\mathbb{R} \ni \|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(3.5)

Iloczyn skalarny w przestrzeni ${\mathcal F}$ spełnia bardzo ważną nierówność, zwaną nierównośc
ią Schwarza

$$|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2 \leqslant \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle, \tag{3.6}$$

przy czym równość zachodzi tylko wtedy, gdy wektory $\psi_1, \ \psi_2 \in \mathcal{F}$ są proporcjonalne, to znaczy gdy $\psi_1 = \lambda \ \psi_2, \ (\lambda \in \mathbb{C}).$

Baza ortonormalna w ${\mathcal F}$

W przestrzeni Hilberta (wektorowej) można wybrać bazę ortonormalną, tj. zbiór funkcji (wektorów) $\{u_i\}$ spełniających warunek

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ u_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \ u_j(\vec{\mathbf{r}}) = \delta_{ij}, \qquad (3.7)$$

i takich, że dla dowolnej funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}) \in \mathcal{F}$ można zbudować rozkład

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i} c_{i} u_{i}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad c_{i} \in \mathbb{C}.$$
(3.8)

Rozkład ten jest jednoznaczny. Jeśli funkcja falowa zależy od innych parametrów (np. od czasu), to współczynniki c_i rozkładu także będą zależeć od tych parametrów. Łatwo sprawdzić, że współczynniki c_i dane są wzorem

$$c_k = \langle u_k | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ u_k^*(\vec{\mathbf{r}}) \ \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(3.9)

Zwróćmy uwagę, że indeksy numerujące wektory bazy $i \in \mathcal{I}$ – tworzą pewien zbiór \mathcal{I} . Indeksów tych jest tyle, ile wynosi wymiar przestrzeni Hilberta \mathcal{F} . Zatem zbiór \mathcal{I} może być skończony lub nie, co zależy od charakteru konkretnego zagadnienia.

Dla dwóch wektorów $\varphi, \ \psi \in \mathcal{F}$ możemy wypisać rozkłady typu (3.8), to jest

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i} b_{i} u_{i}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i} c_{i} u_{i}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (3.10)$$

wówczas z ortonormalności bazy (i z liniowości przestrzeni) wynika, że

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{i} b_{i}^{*} c_{i},$$
 (3.11a)

$$\|\varphi\|^2 = \sum_i |b_i|^2, \quad \text{oraz} \quad \|\psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2.$$
 (3.11b)

W szczególności, dla unormowanej funkcji falowej mamy więc

$$\|\psi\|^2 = 1 \quad \Longleftrightarrow \quad \sum_i |c_i|^2 = 1,$$
 (3.12)

co oczywiście ma zasadnicze znaczenie przy probabilistycznej interpretacji funkcji falowej.

Relacja zupełności

Rozważmy rozkład (3.8) funkcji falowej i weźmy pod uwagę wyrażenie (3.9) dla współczynników tego rozkładu. Otrzymujemy wtedy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i} c_{i} u_{i}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i} \langle u_{i} | \psi \rangle u_{i}(\vec{\mathbf{r}}),$$

$$= \sum_{i} \left[\int_{\mathcal{V}} d^{3}x \ u_{i}^{*}(\vec{\mathbf{x}}) \psi(\vec{\mathbf{x}}) \right] u_{i}(\vec{\mathbf{r}})$$

$$= \int_{\mathcal{V}} d^{3}x \left[\sum_{i} \ u_{i}^{*}(\vec{\mathbf{x}}) u_{i}(\vec{\mathbf{r}}) \right] \psi(\vec{\mathbf{x}}).$$
(3.13)

Porównując obie strony tej relacji, wnioskujemy że

$$\sum_{i} u_{i}^{*}(\vec{\mathbf{x}}) u_{i}(\vec{\mathbf{r}}) = \delta(\vec{\mathbf{x}} - \vec{\mathbf{r}}), \qquad (3.14)$$

co stanowi tzw. relację zupełności dla funkcji { $u_i(\vec{\mathbf{r}})$ } tworzących bazę w przestrzeni \mathcal{F} . I na odwrót, zbiór funkcji spełniających relację (3.14) tworzy bazę w \mathcal{F} .

3.1.2 Operatory na przestrzeni funkcji falowych

Operatory liniowe w \mathcal{F}

Operator działający na przestrzeni ${\mathcal F}$ jest odw
zorowaniem

$$\hat{A}: \mathcal{F} \longrightarrow \mathcal{F}, \tag{3.15}$$

to znaczy wektorowi (funkcji) $\psi \in \mathcal{F}$ przyporządkowuje inny wektor $\psi' = \hat{A} \psi \in \mathcal{F}$ (z tej samej przestrzeni). W naszych rozważaniach ograniczamy się do badania operatorów liniowych, to jest takich, dla których

$$\hat{A}(\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1\hat{A}\psi_1 + \lambda_2\hat{A}\psi_2, \qquad (3.16)$$

dla dowolnych $\lambda_1, \ \lambda_2 \in \mathbb{C}.$

Operatory można mnożyć (składać) (zwróćmy uwagę, że jako pierwszy działa na funkcję falową operator stojący z prawa)

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{A}\psi', \qquad (3.17)$$

gdzie $\psi' = \hat{B} \psi$. Należy z całą mocą podkreślić, że mnożenie operatorów jest na ogół nieprzemienne (nie jest obojętne w jakiej kolejności działają), to jest

$$\hat{A}\,\hat{B}\,\neq\,\hat{B}\,\hat{A}.\tag{3.18}$$

Bardzo pożyteczne jest pojęcie komutatora dwóch operatorów

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$
 (3.19)

Za jego pomocą, zamiast relacji (3.18), wygodnie jest zapisać nieprzemienność mnożenia (składania) operatorów w postaci

$$\left[\hat{A}, \, \hat{B}\right] = \hat{C},\tag{3.20}$$

gdzie operator \hat{C} jest na ogół różny od zera.

Przykładem operatorów działających na funkcje falowe są: operator mnożenia funkcji falowej przez współrzędną x i operator różniczkowania względem tej współrzędnej

$$\hat{X}\psi(\vec{\mathbf{r}}) = x\psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (3.21a)$$

$$\hat{D}_x \,\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{\partial}{\partial x} \,\psi(\vec{\mathbf{r}}). \tag{3.21b}$$

Pracując z tymi operatorami należy zachować pewną ostrożność wynikającą stąd, że mogą one wyprowadzać funkcje falowe z przestrzeni funkcji normowalnych, tzn. rezultat ich działania na funkcję normowalną może być funkcją, która już nie jest normowalna. Jest to pewien niuans matematyczny, który może w pewnych zastosowaniach mieć duże znaczenie. Mimo to jednak, nie będziemy się zbytnio przejmować tą trudnością. W większości badanych tu konkretnych przypadków takich problemów nie ma.

Twierdzenie 3.1 Zdefiniowane powyżej operatory \hat{X} oraz \hat{D}_x są nieprzemienne. Ich komutator wynosi

$$\left[\hat{X}, \, \hat{D}_x\right] = \left[x, \, \frac{\partial}{\partial x}\right] = -1. \tag{3.22}$$

Dowód. Niech $\psi(\vec{\mathbf{r}}) \in \mathcal{F}$ będzie dowolną funkcją falową. Wówczas mamy

$$\begin{bmatrix} \hat{X}, \ \hat{D}_x \end{bmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi(\vec{\mathbf{r}}) = x \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left[x \psi(\vec{\mathbf{r}}) \right] = x \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} - \left(\frac{\partial x}{\partial x} \right) \psi(\vec{\mathbf{r}}) - x \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} = -\psi(\vec{\mathbf{r}}),$$
(3.23)

bowiem składniki pierwszy i trzeci (zawierające pochodne funkcji falowej) się znoszą. Z dowolności funkcji ψ wynika teza (3.22).

Elementy macierzowe operatorów

Operator \hat{A} działając na funkcję falową ψ produkuje nową funkcję $\psi' = \hat{A}\psi$. Można więc obliczać iloczyn skalarny

$$\langle \varphi | \psi' \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) \ \left[\hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \right].$$
(3.24)

Tak obliczoną liczbę (w ogólności zespoloną) nazywamy elementem macierzowym operatora \hat{A} i zwyczajowo zapisujemy jako

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \,\varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) \,\hat{A} \,\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\,\psi\,\rangle. \tag{3.25}$$

Jak pokażemy dalej, notacja ta jest wygodna i pożyteczna. Ma ona charakter mnemotechniczny, a ponadto pozwala na pewne interesujące uogólnienia.

Zagadnienie własne dla operatora

Równanie operatorowe $\hat{A} \psi = \lambda \psi$, gdzie $\lambda \in \mathbb{C}$, nazywamy zagadnieniem własnym dla operatora \hat{A} . Wektor ψ nazywamy wektorem własnym, zaś liczbę λ (w ogólności zespoloną) wartością własną. Intuicyjnie można to zrozumieć w następujący sposób: wektory własne operatora \hat{A} są to takie wektory, że działanie operatora \hat{A} "wydłuża" je lub "skraca", przy czym jednak ich "kierunek" pozostaje niezmieniony.

Operatory sprzężone

Niech \hat{A} będzie operatorem na przestrzeni Hilberta \mathcal{F} . Operator \hat{A}^{\dagger} nazwiemy sprzężonym do operatora \hat{A} , jeśli dla wszystkich $\varphi, \psi \in \mathcal{F}$ spełniony jest warunek

$$\langle \psi | (\hat{A}^{\dagger} \varphi) \rangle = \langle (\hat{A} \psi) | \varphi \rangle.$$
(3.26)

Sprzęganie operatora jest więc swego rodzaju regułą przenoszenia go z prawego do lewego składnika iloczynu skalarnego (lub na odwrót). Zapisując iloczyny skalarne za pomocą całek otrzymamy

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) (\hat{A}^{\dagger} \varphi(\vec{\mathbf{r}})) = \left[\int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) (\hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}})) \right]^* \\
= \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ (\hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}}))^* \varphi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(3.27)

Posługując się elementami macierzowymi wzór (warunek) (3.26) zapiszemy jako

$$\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle, = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* \quad \text{lub} \quad \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle, \tag{3.28}$$

gdzie druga równość jest po prostu sprzężeniem zespolonym pierwszej.

Operator \hat{A}^{\dagger} – sprzężony do danego operatora \hat{A} jest wyznaczony jednoznacznie, przy czym podstawowe własności operacji sprzęgania operatorów są następujące

$$(\hat{A} + \hat{B})^{\dagger} = \hat{A}^{\dagger} + \hat{B}^{\dagger}, \qquad (3.29a)$$

$$\left(\hat{A}\,\hat{B}\,\right)^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\,\hat{A}^{\dagger},\tag{3.29b}$$

$$\left(\hat{A}^{\dagger}\right)^{\dagger} = \hat{A}, \tag{3.29c}$$

$$(\alpha \hat{A})^{\dagger} = \alpha^* \hat{A}^{\dagger}, \quad \text{dla} \quad \alpha \in \mathbb{C}.$$
 (3.29d)

Dowody (wyprowadzenia) tych własności można znaleźć w podręcznikach algebry liniowej lub metod matematycznych fizyki.

Zwróćmy uwagę, że jeżeli przestrzeń \mathcal{F} jest skończenie wymiarowa, to operator \hat{A} w niej

działający, jest reprezentowany przez macierz złożoną z elementów $a_{ij} \in \mathbb{C}$. Operator sprzężony \hat{A}^{\dagger} jest wówczas reprezentowany przez macierz transponowaną o współczynnikach sprzężonych w sposób zespolony

$$(\hat{A})_{ij} = a_{ij} \implies (\hat{A}^{\dagger})_{ij} = a_{ji}^*.$$
(3.30)

Lemat 3.1 Operatorem sprzężonym do operatora \hat{D}_x (patrz (3.21b)) jest operator

$$\hat{D}_x^{\dagger} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{\dagger} = -\frac{\partial}{\partial x}.$$
(3.31)

Dowód. Jako punkt wyjścia weźmy prawą stronę warunku (3.26) lub (3.27). Dla dowolnych funkcji falowych $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ i $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ mamy

$$\langle \left(\hat{D}_x \psi \right) | \varphi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \left(\frac{\partial \psi^*(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \right) \varphi(\vec{\mathbf{r}}).$$
 (3.32)

Całkę obliczamy przez części

$$\langle \left(\hat{D}_x \psi \right) | \varphi \rangle = \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi(\vec{\mathbf{r}}) \bigg|_{\partial \mathcal{V}} - \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \left(\frac{\partial \varphi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \right).$$
(3.33)

gdzie w pierwszym składniku obliczamy wartości na brzegu $\partial \mathcal{V}$ obszaru \mathcal{V} . Człon ten znika na mocy przyjętych na początku rozdziału założeń dotyczących funkcji falowych. A zatem widzimy że

$$\langle \left(\hat{D}_x \psi \right) | \varphi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \; \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \left(-\frac{\partial \varphi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \right) = \langle \psi | \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi \rangle. \tag{3.34}$$

Porównując wynik z lewą stroną (3.26) stwierdzamy, że teza (3.31) jest udowodniona. ■

Funkcje operatorów

Jeżeli zwykła (liczbowa) funkcja f(z) ma rozwinięcie w szereg potęgowy (szereg Taylora)

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n, \qquad f_n \in \mathbb{C},$$
(3.35)

to za pomocą tego rozwinięcia definiujemy funkcję operatora \hat{A}

$$\hat{F} = f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \,\hat{A}^n.$$
 (3.36)

Ponieważ umiemy mnożyć i dodawać operatory definicja taka jest zrozumiała. Nie będziemy tu badać matematycznych kwestii dotyczących na przykład zbieżności szeregów operatorowych. W pewnych przypadkach udaje się praktycznie wyliczyć taki szereg, co pozwala zapisać funkcję operatorową w zwartej postaci.

Niech λ i φ będą wartością i wektorem własnym operatora \hat{A} (tzn. $\hat{A}\varphi = \lambda\varphi$). Wówczas λ^k i φ są rozwiązaniami zagadnienia własnego dla k-tej potęgi operatora \hat{A} . Wynika to z wielokrotnego podziałania operatorem \hat{A} na wektor własny φ . Stosując to rozumowanie do kolejnych składników rozwinięcia (3.36) stwierdzamy, że $f(\lambda)$ i φ są, odpowiednio, wartością własną i wektorem własnym funkcji operatorowej $f(\hat{A})$.

3.1.3 Operatory hermitowskie

Operator samosprzężony – hermitowski to taki, że

$$\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}, \tag{3.37}$$

a zatem taki dla którego, na mocy (3.28), zachodzi

$$\langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^*, \quad \text{lub} \quad \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle.$$
(3.38)

Twierdzenie 3.2 Operator $\hat{P}_x = -i\hbar \hat{D}_x$ jest hermitowski, t.j

$$(\hat{P}_x)^{\dagger} = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^{\dagger} = \hat{P}_x.$$
 (3.39)

Dowód. Na mocy relacji (3.29d) i (3.31) mamy

$$\left(\hat{P}_{x}\right)^{\dagger} = \left(-i\hbar\,\hat{D}_{x}\right)^{\dagger} = i\hbar\left(\hat{D}_{x}\right)^{\dagger} = i\hbar\left(-\hat{D}_{x}\right) = \hat{P}_{x},\tag{3.40}$$

co kończy dowód. ■

Operatory hermitowskie mają cały szereg pożytecznych własności, z których będziemy w trakcie wykładu często korzystać.

- 1. Jeżeli $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$, to $\hat{A} = 0$ wtedy i tylko wtedy, gdy $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = 0$ dla wszystkich wektorów (funkcji) $\psi \in \mathcal{F}$.
- 2. Operator \hat{A} jest hermitowski wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \in \mathbb{R},$$

$$(3.41)$$

dla każdego $\psi \in \mathcal{F}$. Relacja ta wynika automatycznie z definicji (3.38).

3. Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste.

 \hat{A} – hermitowski, oraz $\hat{A} u = \lambda u, \implies \lambda \in \mathbb{R}.$ (3.42)

Z (3.41) mamy $\langle u | \hat{A} | u \rangle \in \mathbb{R}$. Wobec tego uzyskujemy $\langle u | \hat{A} | u \rangle = \lambda \langle u | u \rangle = \lambda || u ||^2 \in \mathbb{R}$. Ponieważ norma wektora jest z definicji rzeczywista, więc w rezultacie

$$\lambda = \frac{\langle u | \hat{A} | u \rangle}{\| u \|^2} \in \mathbb{R}.$$
(3.43)

4. Jeżeli $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$ (operator hermitowski) to jego wektory własne odpowiadające różnym wartościom własnym są ortogonalne.

$$\left\{\begin{array}{c}
A - \text{hermitowski} \\
\hat{A} u_1 = \lambda_1 u_1 \\
\hat{A} u_2 = \lambda_2 u_2 \\
\lambda_1 \neq \lambda_2
\end{array}\right\} \implies \left\{\begin{array}{c}
u_1 \perp u_2 \\
\text{to znaczy} \\
\langle u_1 | u_2 \rangle = 0
\end{array}\right\}.$$
(3.44)

Z założenia i z własności (3.4) iloczynu skalarnego mamy następujący ciąg równości $\lambda_2 \langle u_1 | u_2 \rangle = \langle u_1 | \lambda_2 u_2 \rangle = \langle u_1 | \hat{A} | u_2 \rangle$. Korzystamy dalej z (3.38) i uzyskujemy

$$\lambda_2 \langle u_1 | u_2 \rangle = \langle u_2 | \hat{A} | u_1 \rangle^* = \langle u_2 | \lambda_1 u_1 \rangle^* = (\lambda_1 \langle u_2 | u_1 \rangle)^*$$
$$= \lambda_1^* \langle u_2 | u_1 \rangle^* = \lambda_1 \langle u_1 | u_2 \rangle$$
(3.45)

co wynika z faktu, że $\lambda_1 \in \mathbb{R}$, oraz z własności iloczynu skalarnego. A zatem

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \langle u_1 | u_2 \rangle = 0. \tag{3.46}$$

Ponieważ $\lambda_1 \neq \lambda_2$, więc musi być $\langle u_1 | u_2 \rangle = 0$, co kończy dowód.

5. Mówimy, że wartości własne operatora (hermitowskiego, ale niekoniecznie) są zdegenerowane, jeśli jednej i tej samej wartości własnej opowiada g_n różnych wektorów własnych. Wówczas

$$\hat{A} u_n^{i_n} = a_n u_n^{i_n}, \qquad i_n = 1, 2, \dots, g_n.$$
(3.47)

a więc jednej wartości własnej a_n odpowiadają funkcje własne dodatkowo numerowane przez $i_n = 1, 2, \ldots, g_n$. Liczbę g_n nazywamy stopniem degeneracji wartości własnej a_n . Mówimy, że a_n jest g_n -krotnie zdegenerowana. Funkcje $\{u_n^{i_n}\}_{i_n=1}^{g_n}$ odpowiadają jednej i tej samej wartości własnej, nie możemy więc *a priori* twierdzić, że są one ortogonalne. Można jednak udowodnić, że funkcje te rozpinają g_n -wymiarową podprzestrzeń \mathcal{F}_n przestrzeni \mathcal{F} , a więc stanowią w \mathcal{F}_n bazę, którą można następnie poddać procedurze ortogonalizacji i w końcu unormować.

6. Dowolna kombinacja liniowa funkcji $\{u_n^{i_n}\}_{i_n=1,2,\dots,g_n}$ odpowiadających g_n -krotnie zdegenerowanej wartości własnej a_n operatora \hat{A}

$$\psi_n = \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}, \qquad C_n^{i_n} \in \mathbb{C},$$
(3.48)

jest funkcją własną operatora \hat{A} odpowiadającą tej samej wartości własnej. Istotnie, z liniowości problemu wynika, że

$$\hat{A} \psi_n = \hat{A} \left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n} \right) = \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} \hat{A} u_n^{i_n}
= \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} a_n u_n^{i_n} = a_n \left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n} \right) = a_n \psi_n,$$
(3.49)

co kończy uzasadnienie tezy.

7. Jeżeli więc badając zagadnienie własne dla operatora \hat{A} – hermitowskiego znajdziemy wszystkie wartości własne $\{a_n\}$ o stopniu degeneracji odpowiednio równym g_n , to podzielimy przestrzeń \mathcal{F} na g_n -wymiarowe podprzestrzenie \mathcal{F}_n (oczywiście może się zdarzyć $g_n = 1$). Przeprowadzając (o ile to potrzebne, gdy $g_n \neq 1$) procedurę ortonormalizacji w każdej z podprzestrzeni \mathcal{F}_n , otrzymamy ortonormalny zbiór wektorów (funkcji) $\{u_n^{i_n}\}$ (funkcje odpowiadające różnym n są, zgodnie z (3.44) ortogonalne). Twierdzimy, że w przestrzeni skończenie wymiarowej

$$\dim \mathcal{F} = N < \infty, \qquad \hat{A} = \hat{A}^{\dagger},$$

$$\implies \qquad \{u_n^{i_n}\} - \text{baza ortonormalna w } \mathcal{F}. \qquad (3.50)$$

W takim przypadku baza liczy skończoną liczbę elementów. Wobec tego, podobnie jak w (3.8) możemy zapisać dowolny wektor (funkcję) z \mathcal{F} w postaci rozwinięcia

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n=1}^{N} \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}(\vec{\mathbf{r}}), \quad \text{gdzie} \quad C_n^{i_n} = \langle u_n^{i_n} | \psi \rangle.$$
(3.51)

gdzie sumy są skończone. Twierdzimy, że w przestrzeni skończenie wymiarowej dowolny wektor można rozłożyć w bazie utworzonej przez wektory własne operatora hermitowskiego. W przestrzeni nieskończenie wymiarowej twierdzenie to może, ale nie musi, być prawdziwe. Oczywiście o ile zachodzi, to wtedy baza liczy nieskończenie wiele elementów i suma w (3.51) jest także nieskończona.

8. Jeżeli funkcja f(z) jest rzeczywista (współczynniki rozwinięcia w szereg są rzeczywiste) to wówczas

$$\left\{\begin{array}{c}
f(z) - \text{rzeczywista} \\
\hat{A} = \hat{A}^{\dagger} - \text{hermitowski}
\end{array}\right\} \implies \left\{\begin{array}{c}
\hat{F} = f(\hat{A}) = \hat{F}^{\dagger} \\
\text{hermitowski}
\end{array}\right\}.$$
(3.52)

Jeżeli więc operator $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$ spełnia zagadnienie własne $\hat{A}u = au$, $a \in \mathbb{R}$, to zagadnienie własne dla $f(\hat{A})$ ma rozwiązanie z rzeczywistymi wartościami własnymi f(a) i tymi samymi wektorami własnymi.

3.2 Observable i pomiary

3.2.1 Obserwable

Obserwablą nazwiemy taki operator hermitowski, dla którego zbiór wektorów własnych tworzy bazę w przestrzeni \mathcal{F} . Zatem dla obserwabli, twierdzenie (3.50) obowiązuje, i to niezależnie od wymiaru przestrzeni \mathcal{F} . Wobec tego dla obserwabli z definicji mamy

$$\left\{\begin{array}{c}
\hat{A} = \hat{A}^{\dagger} - \text{obserwabla} \\
\hat{A} u_n^{i_n} = a_n u_n^{i_n}
\end{array}\right\} \implies \left\{\begin{array}{c}
a_n \in \mathbb{R}, \text{ degeneracja } g_n - \text{krotna} \\
\{u_n^{i_n}\} - \text{baza ortonormalna w } \mathcal{F}
\end{array}\right\}$$
(3.53)

Dla dowolnej funkcji falowej $\psi \in \mathcal{F}$ można zbudować rozkład postaci (3.51), spełniający warunek

$$\sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} |C_{n}^{i_{n}}|^{2} = 1, \qquad (3.54)$$

wynikający z żądania unormowania funkcji falowej (por. (3.12)). W relacjach tych baza $\{u_n^{i_n}\}$, a co za tym idzie i sumowania (względem indeksu n), mogą być skończone lub nie.

3.2.2 Wyniki pomiarów i ich prawdopodobieństwa

Mówiliśmy, że stan układu fizycznego jest w pełni określony przez funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ – wektor z pewnej przestrzeni Hilberta \mathcal{F} . Zajmiemy się teraz omówieniem sposobu przewidywania wyników pomiarów dostarczających informacji o układzie fizycznym. Wskażemy, jak na podstawie znajomości funkcji falowej możemy uzyskać takie informacje. W układach fizycznych można mierzyć różne wielkości je charakteryzujące. Oczywiście to, jakie wielkości mają sens i jakie są mierzalne zależy zarówno od struktury układu, jak i od warunków konkretnego doświadczenia.

Koncepcja pomiaru ma w fizyce klasycznej sens intuicyjny, który nie wymaga specjalnych komentarzy. W mechanice kwantowej sytuacja jest jednak inna. Wynika to przede wszystkim stąd, że pomiar przeprowadzany w układzie kwantowo-mechanicznym zakłóca jego stan. Postaramy się wyjaśnić najważniejsze aspekty pojęcia pomiaru kwantowo-mechanicznego, choć niektóre subtelności są do dziś przedmiotem kontrowersji oraz aktywnych badań naukowych.

Przede wszystkim przyjmiemy, że pomiar jest dokonywany za pomocą makroskopowego urządzenia podlegającego zasadom mechaniki (fizyki) klasycznej. Oznacza to, że do opisu przyrządu pomiarowego nie jest potrzebna mechanika kwantowa. Przyjmiemy też, że aparatura pomiarowa jest, przynajmniej teoretycznie, tak dokładna i precyzyjna jak tylko to potrzebne (w praktyce, niestety, istnieją różnorodne ograniczenia natury technicznej). Sformułujemy teraz postulaty, mówiące w jaki sposób mechanika kwantowa pozwala przewidywać wyniki pomiarów wiążąc je z funkcją falową układu.

Postulujemy, że każdej wielkości fizycznej $\mathcal A$ (której sensu fizycznego na razie nie precyzujemy), możemy przyporządkować pewną obserwablę

wielkość fizyczna $\mathcal{A} \longrightarrow \hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$ obserwabla, (3.55)

a więc operator hermitowski, którego wartości własne są rzeczywiste, a wektory własne tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni stanów (funkcji falowych).

Następnie postulujemy, że analizując wyniki doświadczenia polegającego na pomiarze pewnej wielkości fizycznej \mathcal{A} charakteryzującej badany układ fizyczny będziemy zawsze stosować zasadę rozkładu spektralnego. Znaczenie i sens tej zasady jest następujący.



Rys. 3.1: Schemat ilustrujący ideę rozkładu spektralnego – wyniki pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} .

- Wynik pomiaru wielkości \mathcal{A} musi być liczbą (odpowiednio mianowaną), która należy do zbioru $\{a_n\}$ wartości własnych obserwabli \hat{A} przyporządkowanej wielkości \mathcal{A} . Wyjaśnia to dlaczego żądamy, aby obserwablą był operator hermitowski wynik pomiaru musi być liczbą rzeczywistą. Zbiór wartości $\{a_n\}$ może być skończony lub nie (od tego zależy także kształt zbioru wskaźników). Charakter zbioru wartości $\{a_n\}$ zależy więc zarówno od tego jaki układ fizyczny rozważamy, jak i od tego jaką konkretnie wielkość fizyczną mierzymy. Postulat ten ilustruje środkowa część rysunku 3.1, w której urządzenie pomiarowe "wyrzuca" wartość a_n .
- Ograniczymy się na razie do dyskusji przypadku bez degeneracji. Założymy, że układ fizyczny został przygotowany w ten sposób, że tuż przed pomiarem jego funkcja falowa miała postać

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n} C_n u_n(\vec{\mathbf{r}}), \quad \text{gdzie} \quad C_n = \langle u_n | \psi \rangle,$$
(3.56)

zaś $u_n(\vec{\mathbf{r}})$ – funkcje własne obserwabli \hat{A} odpowiadające wartościom własnym a_n i tworzące bazę w przestrzeni \mathcal{F} . Ilustruje to fala "wchodząca" do przyrządu pomiarowego (rys.3.1)

39

Mechanika kwantowa pozwala nam jedynie powiedzieć, że prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k wynosi

$$P_{k} = \frac{|C_{k}|^{2}}{\sum_{n} |C_{n}|^{2}} = \frac{|\langle u_{k} | \psi \rangle|^{2}}{\sum_{n} |\langle u_{n} | \psi \rangle|^{2}} = \frac{|\langle u_{k} | \psi \rangle|^{2}}{\|\psi\|^{2}}.$$
(3.57)

Mianownik powyższego wyrażenia wypisaliśmy w sposób jawny, jednak suma w nim występująca jest równa jedności (normalizacja funkcji falowej ψ), Zatem mianownik ten jest tak naprawdę zbyteczny. Zwróćmy uwagę, że iloczyn skalarny w liczniku tego wyrażenia, to nic innego niż kwadrat modułu rzutu wektora ψ na (jednowymiarową – przypadek bez degeneracji) podprzestrzeń odpowiadającą wartości własnej a_k . Iloczyn skalarny $\langle u_k | \psi \rangle$ nazywamy amplitudą prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k odpowiedniej obserwabli $\hat{\mathcal{A}}$. Mówimy też niekiedy, że $\langle u_k | \psi \rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że cząstka przygotowana w stanie ψ jest w stanie u_n . Stwierdzenie takie ma (niestety) charakter nieco żargonowy i niejako antycypujący pomiar, bowiem w domyśle zostaje powiedzenie, że "w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_n ". Oczywiście prawdopodobieństwa P_k dane w (3.57) spełniają

$$\sum_{k} P_k = 1, \tag{3.58}$$

bowiem prawdopodobieństwo otrzymania jakiegokolwiek wyniku pomiaru musi być zawsze równe 1.

- Niezwykle istotne jest to, że zbiór $\{a_k\}$ możliwych wyników pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} nie zależy od tego jaka (przed pomiarem) funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ opisywała stan układu. Zbiór ten zależy jedynie od obserwabli \hat{A} od jej wartości własnych. Jakie obserwable i jak skonstruowane dotyczą danego układu zależy od jego natury fizycznej, a nie od tego jaka jest jego aktualna funkcja falowa. Z drugiej strony, prawdopodobieństwa P_k otrzymania konkretnej wartości a_k zależą już od ψ poprzez amplitudy $C_k = \langle u_k | \psi \rangle$.
- Z powyższego postulatu wynika, że jeśli układ fizyczny został przygotowany w stanie własnym obserwabli \hat{A} , to jest gdy w kombinacji (3.56) mamy $C_n = \delta_{nk}$, czyli gdy $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = u_k(\vec{\mathbf{r}})$, wówczas w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymamy wartość a_k z prawdopodobieństwem równym 1.
- Jeżeli w rezultacie pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymaliśmy wartość własną a_k obserwabli \hat{A} , to postulujemy, że po pomiarze następuje tak zwana redukcja funkcji falowej, polegająca na tym, że $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ funkcja falowa przed pomiarem przechodzi w nową funkcję (fala "wychodząca" na rys.3.1)

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) \xrightarrow{pomiar a_k} \psi'(\vec{\mathbf{r}}) = u_k(\vec{\mathbf{r}}).$$
 (3.59)

Stan układu po pomiarze jest opisywany przez funkcję falową u_k , będącą stanem (wektorem) własnym obserwabli \hat{A} z jednowymiarowej (brak degeneracji) podprzestrzeni \mathcal{F}_k . Jeśli po pierwszym pomiarze (zanim funkcja falowa zdąży w wyniku ewolucji czasowej zmienić się w znaczący sposób) dokonamy ponownego pomiaru wielkości \mathcal{A} to, z prawdopodobieństwem 1, otrzymamy znów wartość a_k . Wynika to stąd, że po pierwszym pomiarze, a tuż przed drugim, układ znalazł się w stanie $\psi'(\vec{\mathbf{r}}) = u_k(\vec{\mathbf{r}})$. Efekt ten, zachodzący w chwili pomiaru, nazywamy "redukcją" funkcji falowej. Nazwa ta bierze się stąd, że z całej kombinacji liniowej (3.56) "wybrany"został stan odpowiadający rezultatowi pomiaru. Redukcja funkcji falowej zachodząca w chwili pomiaru jest jednym z najbardziej tajemniczych aspektów mikroświata i do dziś budzi istotne kontrowersje. Jednym z wyjaśnień jest stwierdzenie, że redukcja funkcji falowej zachodzi dlatego, że aparat pomiarowy jest (w/g naszych założeń) obiektem klasycznym. Pełny kwantowo-mechaniczny opis układu złożonego z badanego układu i z przyrządu pomiarowego jest bardzo skomplikowany i, jak się wydaje, także nie jest w pełni zadowalający. Jako ciekawostkę można powiedzieć, że Roger Penrose (jeden z najwybitniejszych współczesnych fizyków matematycznych) wiąże redukcję funkcji falowej z zupełnie dziś niezbadanymi efektami wynikającymi z kwantowej natury oddziaływań grawitacyjnych. Fakt zachodzenia redukcji funkcji falowej (zresztą potwierdzony doświadczalnie) przyjmiemy, w niniejszych wykładach, jako prawo przyrody, którego natura jest nieznana. Pomiar "niszczy" funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ (tę sprzed pomiaru) i "ustala" nową $u_k(\vec{\mathbf{r}})$, która następnie ewoluuje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera.

Przypadek z degeneracją

Przeprowadzona do tej pory dyskusja dotyczyła obserwabli \hat{A} , której wartości własne są niezdegenerowane. Trzeba więc uogólnić naszą analizę na przypadek z degeneracją. Rozkład funkcji falowej na funkcje własne obserwabli \hat{A} ma teraz postać (3.51), co jest oczywistym uogólnieniem rozkładu (3.56). Wygodnie nam będzie posługiwać się nieco zmodyfikowanym zapisem, dlatego relację (3.51) zapiszemy w postaci

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n} \psi_{n}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad \text{gdzie} \qquad \psi_{n}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} C_{n}^{i_{n}} u_{n}^{i_{n}}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(3.60)

Funkcje $\{\psi_n\}$ są więc kombinacjami liniowymi funkcji własnych obserwabli \hat{A} , które odpowiadają jednej i tej samej wartości własnej a_n . Możemy je interpretować jako "składowe" (rzuty) pełnej funkcji falowej, leżące w g_n -wymiarowych podprzestrzeniach \mathcal{F}_n przestrzeni \mathcal{F} . Każda z funkcji $\{\psi_n\}$ jest funkcją własną obserwabli \hat{A} , to jest spełnia relację $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ i to niezależnie od wartości współczynników kombinacji (druga część (3.60)). Wynika to z własności (3.49) wektorów własnych operatorów. Co więcej, funkcje takie odpowiadające dwóm różnym wartościom własnym są ortogonalne

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}. \tag{3.61}$$

Dowód przeprowadzamy metodą taką samą w stwierdzeniu (3.44). Zwróćmy jednak uwagę, że funkcje $\psi_n(\vec{\mathbf{r}})$ nie są na ogół unormowane. Aby więc można je było nazwać funkcjami falowymi, należy je unormować.

Rozważmy ponownie pomiar wielkości fizycznej \mathcal{A} . Wynikiem pomiaru może znowu być tylko jedna z wartości własnych obserwabli \hat{A} , powiedzmy a_k . Tak samo jak poprzednio, dopuszczalne wyniki pomiaru nie zależą od funkcji falowej ψ . Natomiast prawdopodobieństwo uzyskania właśnie takiego wyniku zależy od stanu układu i jest dane przez kwadrat modułu rzutu wektora ψ na podprzestrzeń \mathcal{F}_k , a więc przez

$$P_{k} = \frac{|\langle \psi_{k} | \psi \rangle|^{2}}{\sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} |C_{n}^{i_{n}}|^{2}} = \frac{|\langle \psi_{k} | \psi_{k} \rangle|^{2}}{\sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} |C_{n}^{i_{n}}|^{2}}.$$
(3.62)

Równość iloczynów skalarnych
 $\langle\,\psi_k\,|\,\psi_k\,\rangle\,=\,\langle\,\psi_k\,|\,\psi\,\rangle$ wynika z ortogonalności wektorów
 ψ_m o

41

różnych indeksach. Bez trudu sprawdzamy, że

$$\langle \psi_{k} | \psi \rangle = \sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} (C_{k}^{i_{k}})^{*} \sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} C_{n}^{i_{n}} \langle u_{k}^{i_{k}} | u_{n}^{i_{n}} \rangle$$

$$= \sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} \sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} (C_{k}^{i_{k}})^{*} C_{n}^{i_{n}} \delta_{kn} \delta_{i_{k}i_{n}}$$

$$= \sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} \left| C_{k}^{i_{k}} \right|^{2} = \langle \psi_{k} | \psi_{k} \rangle.$$

$$(3.63)$$

Wobec tego, w przypadku degeneracji, prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru wartości a_k wynosi

$$P_{k} = \frac{\sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} \left| C_{k}^{i_{k}} \right|^{2}}{\sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} \left| C_{n}^{i_{n}} \right|^{2}} = \frac{\sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} \left| \langle u_{k}^{i_{k}} | \psi \rangle \right|^{2}}{\sum_{n} \sum_{i_{n}=1}^{g_{n}} \left| \langle u_{n}^{i_{n}} | \psi \rangle \right|^{2}} = \frac{\sum_{i_{k}=1}^{g_{k}} \left| \langle u_{k}^{i_{k}} | \psi \rangle \right|^{2}}{\left\| \psi \right\|^{2}},$$
(3.64)

gdzie ponownie można pominąć mianownik, jako równy jedności ze względu na normowanie funkcji falowej ψ . Otrzymane prawdopodobieństwo (3.64) ewidentnie stanowi uogólnienie wzoru (3.57), do którego się redukuje, gdy przy brak degeneracji "odpada" suma po indeksie i_k . Suma wszystkich uzyskanych tu prawdopodobieństw jest równa jedności, tak samo jak w przypadku bez degeneracji (wynika to z warunku normowania funkcji falowej i z relacji (3.51)).

Po pomiarze (wartości a_k) funkcja falowa ψ redukuje się do podprzestrzeni \mathcal{F}_k . A zatem, dla przypadku z degeneracją, stan układu po pomiarze wyraża się

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n} \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}(\vec{\mathbf{r}}) \xrightarrow{pomiar \, a_k} \psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{\psi_k(\vec{\mathbf{r}})}{\|\psi_k\|}, \qquad (3.65)$$

gdzie jawnie normujemy zredukowaną funkcję falową. Ponieważ $\|\psi_k\|^2 = \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \psi_k | \psi \rangle$, więc podstawiając (3.60) i (3.63) do powyższego, dostajemy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) \xrightarrow{pomiar \ a_k} \psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} C_k^{i_k} u_k^{i_k}(\vec{\mathbf{r}})}{\sqrt{\sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2}} \\ = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} u_k^{i_k}(\vec{\mathbf{r}}) \langle u_k^{i_k} | \psi \rangle}{\sqrt{\sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2}}.$$
(3.66)

Tym razem mianownik jest potrzebny, bo ψ_k nie była unormowana. Podsumowując stwierdzamy, że stan układu tuż po pomiarze jest stanem własnym obserwabli \hat{A} z wartością własną a_k . Podkreślmy jednak, że nie jest dowolny wektor z podprzestrzeni \mathcal{F}_k , lecz "część" wektora ψ (sprzed pomiaru) leżąca w \mathcal{F}_k i potem unormowana. Zauważmy jeszcze, że przechodząc we wzorze (3.66) do przypadku niezdegenerowanego ($g_n = 1$, indeks i_n zbyteczny) otrzymujemy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) \xrightarrow{pomiar} \psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{C_k u_k(\vec{\mathbf{r}})}{|C_k|} = e^{i\operatorname{Arg}(C_k)} u_k(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (3.67)$$

co różni się od formuły (3.59) jedynie czynnikiem fazowym o module równym 1. Czynnik ten nie ma znaczenia fizycznego, (omówimy to bardziej szczegółowo za chwilę) więc możemy uznać, że przewidywania fizyczne wynikające z (3.59) i (3.66) są jednakowe. Aby praktycznie wykorzystać te reguły, trzeba odpowiedzieć na zasadnicze pytanie, jak konstruować obserwablę (operator) \hat{A} odpowiadający wielkości fizycznej \mathcal{A} . Jeżeli będziemy umieli to zrobić, wówczas (przynajmniej w zasadzie) rozwiązujemy zagadnienie własne dla tego operatora, to jest znajdujemy zbiory $\{a_n\}$ oraz $\{u_n\}$ – wartości i wektory własne. Rozkładając funkcję falową ψ w szereg względem bazy $\{u_n\}$ obliczymy współczynniki $C_n = \langle u_n | \psi \rangle$, czyli amplitudy prawdopodobieństwa. Tym samym możemy obliczyć prawdopodobieństwo (3.57), tego że w wyniku pomiaru uzyskamy dla wielkości fizycznej \mathcal{A} wartość równą a_n . Zanim zajmiemy się odpowiedzią na pytanie, jak skonstruować obserwablę \hat{A} , poczynimy kilka istotnych uwag.

Pewne uwagi dodatkowe. Efekty interferencyjne

Jeżeli funkcję falową pomnożymy przez dowolny czynnik $\alpha \in \mathbb{C}$, co "psuje" normowanie, to po pierwsze stwierdzamy, że nie ma to wpływu na rozwiązania zagadnień własnych dla obserwabli (liczba się skraca). Po drugie, przewidywania fizyczne wynikające ze wzorów (3.57) lub (3.64) nie ulegną zmianie, bowiem dodatkowy czynnik $|\alpha|^2$ pojawi się zarówno w liczniku jak i w mianowniku, więc skróci się. Dlatego też zawsze będziemy normować funkcje falowe.

Analogicznie, nie ma wpływu na przewidywania fizyczne zamiana funkcji falowej ψ na $\bar{\psi} = e^{i\phi}\psi$. Nie psuje to ani normowania, ani prawdopodobieństw, bo $|e^{i\phi}| = 1$. Wnioskujemy więc, że dwie proporcjonalne funkcje falowe reprezentują ten sam stan fizyczny.

Niezbędna tu jest jednak pewna ostrożność. Dla przykładu rozważmy funkcję falową

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\phi_1}\psi_1 + e^{i\phi_2}\psi_2), \qquad (3.68)$$

gdzie ψ_k są unormowane, zaś fazy $\phi_k \in \mathbb{R}$. W zasadzie $e^{i\phi_k}\psi_k$ oraz ψ_k reprezentują ten sam stan fizyczny. Jednak superpozycję trzeba traktować ostrożnie. Korzystając w elementarny sposób z własności iloczynu skalarnego, dostajemy

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{2} \langle (e^{i\phi_1}\psi_1 + e^{i\phi_2}\psi_2) | (e^{i\phi_1}\psi_1 + e^{i\phi_2}\psi_2) \rangle = \frac{1}{2} e^{-i\phi_1 + i\phi_1} \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \frac{1}{2} e^{-i\phi_1 + i\phi_2} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \frac{1}{2} e^{-i\phi_2 + i\phi_1} \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle + \frac{1}{2} e^{-i\phi_2 + i\phi_2} \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1 + \operatorname{Re}[e^{i(\phi_2 - \phi_1)} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle],$$

$$(3.69)$$

skąd jasno wynika, że różnica faz może odgrywać istotną rolę. Wnioskujemy więc, że globalny czynnik fazowy nie ma znaczenia fizycznego i może być wybrany dowolnie. Natomiast różnica faz (faza względna) pomiędzy dwoma (lub więcej) funkcjami falowymi tworzącymi superpozycję może mieć znaczenie zasadnicze.

Aby się jeszcze lepiej o tym przekonać, załóżmy że unormowane funkcje falowe ψ_1 i ψ_2 są stanami własnymi obserwabli \hat{B} odpowiadającymi wartościom własnym $b_1 \neq b_2$. Wobec tego funkcje te są ortogonalne: $\langle \psi_j | \psi_k \rangle = \delta_{jk}$. Niech teraz \hat{A} będzie inną obserwablą, która ma wartości własne a_n (dla prostoty – niezdegenerowane) i odpowiednie stany własne u_n . Jeśli układ fizyczny jest w stanie ψ_k , to na mocy relacji (3.57) prawdopodobieństwo uzyskania wyniku pomiarowego a_n wynosi $P_k(a_n) = |\langle u_n | \psi_k \rangle|^2$.

Rozważmy teraz stan

$$\psi = \alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2, \qquad \alpha_j = \langle \psi_j | \psi \rangle \in \mathbb{C}, \qquad (3.70)$$

przy warunku $|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 = 1$, który zapewnia normowanie funkcji ψ . Wielkości $|\alpha_j|^2$ skrótowo nazywamy prawdopodobieństwem tego, że układ w stanie ψ zostanie znaleziony w stanie ψ_j .

 $\mathbf{43}$

Ściślej mowiąc, $|\alpha_j|^2$ interpretować należy jako prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{B} (obserwabli \hat{B}) otrzymamy wartości b_j .

Pytamy teraz, jakie jest prawdopodobieństwo uzyskania wartości a_n w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , gdy stan układu jest opisany funkcją falową ψ określoną w (3.70). Zgodnie z definicją (3.57), przy unormowanej funkcji falowej

$$P(a_{n}) = |\langle u_{n} | \psi \rangle|^{2} = |\langle u_{n} | (\alpha_{1}\psi_{1} + \alpha_{2}\psi_{2}) \rangle|^{2}$$

$$= \langle u_{n} | (\alpha_{1}\psi_{1} + \alpha_{2}\psi_{2}) \rangle \langle u_{n} | (\alpha_{1}\psi_{1} + \alpha_{2}\psi_{2}) \rangle^{*}$$

$$= |\alpha_{1}|^{2} |\langle u_{n} | \psi_{1} \rangle|^{2} + |\alpha_{2}|^{2} |\langle u_{n} | \psi_{2} \rangle|^{2}$$

$$+ \alpha_{1}\alpha_{2}^{*} \langle u_{n} | \psi_{1} \rangle \langle u_{n} | \psi_{2} \rangle^{*} + \alpha_{1}^{*}\alpha_{2} \langle u_{n} | \psi_{1} \rangle^{*} \langle u_{n} | \psi_{2} \rangle$$

$$= |\alpha_{1}|^{2} P_{1}(a_{n}) + |\alpha_{2}|^{2} P_{2}(a_{n})$$

$$+ 2 \operatorname{Re}[\alpha_{1}\alpha_{2}^{*} \langle u_{n} | \psi_{1} \rangle \langle u_{n} | \psi_{2} \rangle^{*}] \qquad (3.71)$$

Trzeci człon tego wyrażenia zależy nie tylko od wartości modułów liczb zespolonych α_j ale także od różnicy ich faz (fazy względnej). Człon ten możemy nazwać interferencyjnym. Jego obecność jest charakterystyczna dla zagadnień mechaniki kwantowej i dobrze ilustruje fakt, że faza globalna funkcji falowej jest bez znaczenia (można ją wybrać w sposób dowolny), natomiast faza względna ma znaczenie zasadnicze i w żadnym wypadku nie wolno o niej zapominać.

3.3 Wartości oczekiwane

W poprzednim podrozdziale wprowadziliśmy postulat mówiący, że wyniki pomiarów wykonywanych w układach kwantowo-mechanicznych podlegają zasadzie rozkładu spektralnego. Nie jesteśmy na ogół w stanie powiedzieć, że wynik pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} da konkretny wynik. Możemy natomiast powiedzieć, że wynik a_k (wartość własna obserwabli A) otrzymamy z prawdopodobieństwem P_k (patrz (3.57) lub (3.64)). Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do fizyki klasycznej, nie pozwala przewidywać wyników pojedynczego pomiaru. Wiedząc jak układ jest przygotowany (znając odpowiednią funkcję falową) możemy jedynie obliczać prawdopodobieństwa takich czy innych rezultatów pomiaru. Wynika stąd, że wykonując pomiar w układzie fizycznym przygotowanym w stanie opisanym funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ nie możemy ściśle przewidzieć jego wyników. Co więcej, po pomiarze następuje redukcja funkcji falowej i (na ogół) układ przechodzi do stanu innego niż ten, w którym go przygotowano. Tak więc pojedynczy pomiar nie daje informacji o funkcji falowej przed pomiarem, a jedynie o stanie układu po pomiarze, który to stan jest stanem własnym obserwabli odpowiadającym zmierzonej wartości własnej. Wyjatkiem jest sytuacja, gdy układ przed pomiarem został przygotowany w stanie $u_n(\vec{\mathbf{r}})$ – jednym ze stanów własnych obserwabli A odpowiadającej mierzonej wielkości fizycznej. Pojedynczy pomiar możemy uznać za metodę przygotowania układu fizycznego w określonym stanie własnym takiej, czy innej obserwabli.

Jak więc wygląda realistyczna sytuacja pomiarowa pozwalająca wnioskować o funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ charakteryzującej stan układu zanim dokonaliśmy pomiaru? Ponieważ posługujemy się pojęciem prawdopodobieństwa, pouczające jest rozważenie sytuacji pomiarowej z punktu widzenia standardowego rachunku prawdopodobieństwa. Załóżmy, że wynik a_k pewnego doświadczenia pojawia się z prawdopodobieństwem p_k . Jaki jest średni wynik dużej serii złożonej z $N \gg 1$ pomiarów, w której każdy z wyników a_k otrzymano n_k razy? Najpierw zauważmy, że w oczywisty sposób $\sum_k n_k = N$. Zgodnie z częstościową interpretacją prawdopodobieństwa możemy napisać $p_k = n_k/N$ (co jest słuszne przynajmniej przy $N \to \infty$). Możemy więc intuicyjnie stwierdzić, że

średni wynik pomiarów to

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_k a_k n_k}{N} = \sum_k a_k p_k, \tag{3.72}$$

Wracamy teraz do zagadnień mechaniki kwantowej. Rozważmy, dla prostoty, przypadek bez degeneracji. Wielkości fizycznej \mathcal{A} odpowiada obserwabla \hat{A} o wartościach własnych a_n i wektorach własnych u_n stanowiących bazę ortonormalną w przestrzeni funkcji falowych. Stan układu fizycznego opisywany jest (unormowaną) funkcją falową ψ , którą zgodnie z (3.56) możemy rozłożyć w bazie

$$\psi = \sum_{n} C_n u_n, \qquad C_n = \langle u_n | \psi \rangle, \qquad \sum_{n} |C_n|^2 = 1.$$
(3.73)

Załóżmy teraz, że mamy bardzo wiele identycznych układów, każdy przygotowany w stanie ψ . W każdym z nich wykonujemy pomiar wielkości \mathcal{A} . Nie możemy przewidzieć dokładnie wyniku pojedynczego pomiaru. Umiemy jedynie stwierdzić, że pomiar taki da wartość a_k z prawdopodobieństwem $P_k = |C_k|^2 = |\langle u_k | \psi \rangle|^2$. Wielkość $C_n = \langle u_n | \psi \rangle$ nazwiemy amplitudą prawdopodobieństwa tego, że układ przygotowany w stanie $|\psi\rangle$ zostanie (w wyniku pomiaru) znaleziony w stanie $|u_n\rangle$. Własności amplitud prawdopodobieństwa podsumowują relacje (3.73). Wracamy teraz do pytania jaka więc będzie wartość średnia wyników takiej serii pomiarów?

Możemy też spojrzeć inaczej. Pomiaru wielkości \mathcal{A} dokonujemy w jednym układzie znajdującym się w stanie ψ . Z prawdopodobieństwem P_k otrzymujemy wartość a_k . Po redukcji funkcji falowej ponownie przygotowujemy układ tak, aby znów znalazł się w stanie ψ . Ponawiamy pomiar, spodziewając się na ogół innego rezultatu a_m , który zdarzy się z innym prawdopodobieństwem P_m . Następnie powtarzamy tę procedurę wielokrotnie, pytając o średnią wartość naszych rezultatów doświadczalnych.

W obu przypadkach, rozumując na gruncie teorii rachunku prawdopodobieństwa, stwierdzamy, że średnia wartość z wielu pomiarów powinna wynosić

$$\langle A \rangle = \sum_{k} a_k P_k. \tag{3.74}$$

Rozważmy tę wielkość dalej, korzystając z wprowadzonych już ustaleń dotyczących pomiarów i ich prawdopodobieństw. Z postulatu (3.57) otrzymujemy więc

$$\langle A \rangle = \sum_{k} a_k P_k = \sum_{k} a_k |\langle u_k | \psi \rangle|^2 = \sum_{k} a_k C_k^* C_k, \qquad (3.75)$$

gdzie ostatni krok wynika z rozkładu (3.73). Przekształcając dalej, wiemy, że funkcje $\{u_n\}$ tworzą bazę, wobec czego piszemy

$$\langle A \rangle = \sum_{k} \sum_{m} a_{m} C_{k}^{*} C_{m} \delta_{km} = \sum_{k} \sum_{m} a_{m} C_{k}^{*} C_{m} \langle u_{k} | u_{m} \rangle.$$
(3.76)

Z określenia iloczynu skalarnego dalej mamy

$$\langle A \rangle = \sum_{k} \sum_{m} C_{k}^{*} C_{m} \int_{\mathcal{V}} d^{3} r \ u_{n}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \ a_{m} \ u_{m}(\vec{\mathbf{r}})$$

$$(3.77)$$

Z określenia działania operatora \hat{A} na funkcje u_n i z liniowości wyrażeń wynika dalej

$$\langle A \rangle = \sum_{k} \sum_{m} C_{k}^{*} C_{m} \int_{\mathcal{V}} d^{3} r \ u_{k}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \left(\hat{A} \ u_{m}(\vec{\mathbf{r}}) \right)$$

$$= \int_{\mathcal{V}} d^{3} r \ \left(\sum_{n} C_{n}^{*} u_{n}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \right) \left(\hat{A} \ \sum_{m} C_{m} u_{m}(\vec{\mathbf{r}}) \right)$$

$$(3.78)$$

Rozpoznajemy rozwinięcia (3.73) funkcji falowej i jej sprzężenia. Otrzymujemy więc

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \left(\hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \right) = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \qquad (3.79)$$

gdzie posłużyliśmy się notacją (3.25) dla elementu macierzowego operatora. Stwierdzamy więc, że mechanika kwantowa pozwala obliczyć poszukiwaną średnią za pomocą wzoru (3.79).

Liczbę (mianowaną) $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$ nazywamy wartością oczekiwaną wielkości fizycznej \mathcal{A} (której odpowiada operator – obserwabla \hat{A}) dla układu fizycznego, którego stan opisuje funkcja falowa ψ . Podkreślmy jednak, że obliczenia $\langle A \rangle$ dotyczą

- albo średniego wyniku pomiarów przeprowadzonych na dużej liczbie identycznie przygotowanych (w stanie ψ) egzemplarzy danego układu fizycznego;
- albo długiej serii pomiarów wykonywanych w jednym układzie, który po kolejnym pomiarze jest ponownie przygotowany w stanie ψ .

Zauważmy, że wartość oczekiwana $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ jest zawsze rzeczywista, co wynika zarówno z powyższego wyprowadzenia, jak i z własności (3.41) operatorów hermitowskich. Po drugie, widzimy, że ważną rolę odgrywa fakt unormowania funkcji falowych, której norma nie pojawia się w mianownikach. I wreszcie zauważmy, że zmiana globalnej fazy funkcji falowej (tj. zamiana $\psi \to e^{i\phi}\psi$) w żaden sposób nie wpływa na wielkość obliczanej wartości oczekiwanej.

Oczywiście pozostaje problem konstrukcji operatorów hermitowskich – obserwabli odpowiadających wielkościom fizycznym. Aby wykorzystać praktycznie formułę (3.79) trzeba wiedzieć jak operator \hat{A} działa na funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}})$.

3.3.1 Dyskusja dodatkowa. Dyspersje

Wartość oczekiwaną $\langle A \rangle$ daną w (3.79) możemy obliczyć, gdy tylko znamy funkcję falową układu fizycznego i postać operatora (obserwabli) \hat{A} .

Faktyczny pomiar jest dokonywany na wielu identycznie przygotowanych egzemplarzach badanego układu. Każdy z pomiarów daje którąś z wartości własnych a_k obserwabli \hat{A} z prawdopodobieństwem $P_k = |\langle u_k | \psi \rangle|^2$. Wielokrotnie powtarzane pomiary dostarczają więc informacji o rozkładzie P_k i tym samym o funkcji falowej ψ układu. Rozkład prawdopodobieństwa można scharakteryzować za pomocą dyspersji (wariancji) zdefiniowanej jako

$$\sigma^{2}(A) = \left\langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right)^{2} \right\rangle = \left\langle \left(\hat{A}^{2} - 2\langle A \rangle \hat{A} + \langle A \rangle^{2} \right) \right\rangle$$
$$= \left\langle A^{2} \right\rangle - \left\langle A \right\rangle^{2} = \left\langle \psi \right| \hat{A}^{2} \left| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \right| \hat{A} \left| \psi \right\rangle^{2}, \tag{3.80}$$

przy czym $\langle A \rangle \in \mathbb{R}$ jest liczbą komutująca z dowolnym operatorem. Wartość oczekiwana $\langle A \rangle$ jest dana wzorem (3.75). Natomiast $\langle A^2 \rangle$ obliczamy korzystając z rozkładu (3.73) i otrzymujemy

$$\langle A^{2} \rangle = \langle \psi | \hat{A}^{2} | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\hat{A}^{2} \sum_{k} u_{k} \langle u_{k} | \psi \rangle \right) \rangle$$

$$= \sum_{k} \langle u_{k} | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A}^{2} u_{k} \rangle = \sum_{k} a_{k}^{2} | \langle u_{k} | \psi \rangle |^{2}$$

$$= \sum_{k} a_{k}^{2} |C_{k}|^{2},$$

$$(3.81)$$

bowiem z zagadnienia własnego obserwabli \hat{A} wynika, że $\hat{A}^2 u_k = a_k^2 u_k$. Łącząc teraz formuły (3.80), (3.81) i (3.75) dostajemy

$$\sigma^{2}(A) = \sum_{k} a_{k}^{2} |C_{k}|^{2} - \left(\sum_{k} a_{k} |C_{k}|^{2}\right)^{2}.$$
(3.82)

Przy podnoszeniu szeregu do kwadratu musimy uważać

$$\sigma^{2}(A) = \sum_{k} a_{k}^{2} |C_{k}|^{2} - \sum_{k} a_{k} |C_{k}|^{2} \sum_{m} a_{m} |C_{m}|^{2}$$
$$= \sum_{k} a_{k} |C_{k}|^{2} \left[a_{k} - \sum_{m} a_{m} |C_{m}|^{2} \right].$$
(3.83)

Dyspersja rozkład wyników pomiarowych jest więc dość skomplikowanym wyrażeniem, które na ogół jest różne od zera. Sukcesywne pomiary wielkości fizycznej \mathcal{A} w układzie przygotowanym w stanie ψ pozwalają zbudować rozkład prawdopodobieństwa $P_k = |\langle u_k | \psi \rangle|^2$, zaś jego dyspersja $\sqrt{\sigma^2(A)}$ dostarcza dalszych informacji o funkcji falowej ψ .

Szczególna sytuacja ma miejsce wtedy, gdy stan ψ układu tuż przed pomiarem jest stanem własnym obserwabli Â. Oznacza to, zgodnie z (3.73), że $\psi = u_s$, a zatem współczynniki rozkładu spełniają $C_n = \delta_{ns}$. Zachodzi wówczas następujące

Twierdzenie 3.3 Stan ψ układu jest stanem własnym obserwabli \hat{A} wtedy i tylko wtedy gdy dyspersja $\sigma^2(A)$ zeruje się

$$\{\psi = u_s\} \iff \left\{\sigma^2(A) = 0\right\}.$$
(3.84)

Wartość oczekiwana obserwabli jest wtedy równa jednej z jej wartości własnych.

Dowód. Załóżmy najpierw, że $\psi = u_s$, czyli $C_n = \delta_{ns}$. Wówczas ze wzoru (3.83) wynika, że

$$\sigma^{2}(A) = \sum_{k} a_{k} \,\delta_{ks} \left[a_{k} - \sum_{m} a_{m} \,\delta_{ms} \right] = a_{s} \left(a_{s} - a_{s} \right) = 0, \qquad (3.85)$$

co kończy dowód pierwszej części twierdzenia.

Przeprowadzimy dowód w przeciwną stronę. Rozważmy operator $\tilde{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$, gdzie $\langle A \rangle$ jest wartością oczekiwaną wielkości \mathcal{A} w dowolnym stanie (unormowanym) ψ . Obliczamy normę wektora

$$\left\| \tilde{A}\psi \right\|^2 = \langle \tilde{A}\psi | \tilde{A}\psi \rangle = \langle \psi | \tilde{A}^2\psi \rangle, \qquad (3.86)$$

bowiem operator \tilde{A} jest hermitowski (suma operatora hermitowski
ego i liczby rzeczywistej). Idąc dalej, mamy

$$\left\| \tilde{A}\psi \right\|^{2} = \langle \psi | (\hat{A} - \langle A \rangle) (\hat{A} - \langle A \rangle) \psi \rangle$$

$$= \langle \psi | \hat{A}^{2} | \psi \rangle - \langle A \rangle^{2} \langle \psi | \psi \rangle$$

$$= \sigma^{2}(A).$$
(3.87)

Teraz, z założenia, $\sigma^2(A) = 0$. Zatem norma $\|\tilde{A}\psi\|^2 = 0$. Zerową normę ma tylko wektor zerowy, więc

$$\tilde{A}\psi = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \hat{A}\psi = \langle A \rangle \psi.$$
(3.88)

Ostatnia równość oznacza, że funkcja ψ jest funkcją własną obserwabli \hat{A} z wartością własną $\langle A \rangle$. Twierdzenie jest udowodnione.

Jeśli funkcja falowa układu jest superpozycją stanów własnych obserwabli odpowiadających różnym wartościom własnym, to wówczas dyspersja $\sigma^2(a) \neq 0$. Mówimy wtedy, że wielkość fizyczna, której odpowiada obserwabla \hat{A} nie ma dobrze określonej wartości. Przykład taki rozważamy w Uzupełnieniach.

W dowodzie poprzedniego twierdzenia "ukryty" jest dowód następnego.

Twierdzenie 3.4 Dyspersja dowolnej wielkości fizycznej mierzona w dowolnym stanie układu fizycznego jest zawsze nieujemna.

$$\sigma^2(A) \ge 0,$$
 dla kaźdej obserwabli \hat{A} . (3.89)

Dowód. We wzorze (3.87) pokazaliśmy, że $\sigma^2(A) = \|\tilde{A}\psi\|^2$. Norma dowolnego wektora jest nieujemna, co kończy dowód.

3.4 Konstrukcja operatorów – obserwabli

3.4.1 Operatory położenia i pędu

Na obecnym etapie budowy formalizmu mechaniki kwantowej przyjmiemy dwa poniższe przyporządkowania jako postulaty.

1. Operator położenia cząstki oznaczymy przez $\hat{\mathbf{R}}$. Jest to operator złożony z trzech składowych (tzw. operator wektorowy) $\hat{\mathbf{R}} = (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3)$, których działanie na funkcję falową sprowadza się do jej pomnożenia przez odpowiednią współrzędną

$$\hat{X}_j : \psi(\vec{\mathbf{r}}) \longrightarrow \hat{X}_j \psi(\vec{\mathbf{r}}) = x_j \,\psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad j = 1, 2, 3.$$
(3.90)

Współrzędne są rzeczywiste, więc tak zdefiniowany operator jest hermitowski. Ponieważ działanie operatora $\hat{\mathbf{R}}$ sprowadza się do mnożenia funkcji falowej przez odpowiednie współrzędne, więc często przyjmujemy, że

$$\mathbf{R} = \vec{\mathbf{r}},\tag{3.91}$$

czyli po prostu utożsamiamy operator z samym wektorem wodzącym.

2. Operatorem pędu jest operator $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$. Ma on trzy składowe, z których każda działa na funkcję falową

$$\hat{P}_j : \psi(\vec{\mathbf{r}}) \longrightarrow \hat{P}_j \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(3.92)

Zgodnie z twierdzeniem (3.39) jest to operator hermitowski. Zwróćmy uwagę, że w tej chwili formalizujemy intuicyjne przypuszczenie (2.23).

Należy pamiętać, że mówimy tu o operatorach położenia i pędu, a nie o położeniu i pędzie cząstki. Mechanika kwantowa nie może nam powiedzieć jakie jest położenie czy pęd cząstki. Jedyne co możemy powiedzieć (na mocy relacji (3.79)) to to, że dla cząstki znajdującej się w stanie opisywanym funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ wartości oczekiwane położenia i pędu wynoszą odpowiednio

$$\langle \vec{\mathbf{r}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \ \vec{\mathbf{r}} \ \psi(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (3.93a)$$

$$\langle \vec{\mathbf{p}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) [-i\hbar \nabla \ \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)].$$
(3.93b)

Jedną z zasadniczych cech mechaniki kwantowej, całkowicie odmienną od fizyki klasycznej jest to, że obserwable–operatory nie są przemienne – nie komutują. W oparciu o twierdzenie (3.22) i definicje (3.90), (3.92), możemy napisać kanoniczną relację komutacyjną dla operatorów położenia i pędów

$$\left[\hat{X}_{j}, \hat{P}_{k}\right] = i\hbar\delta_{jk}. \tag{3.94}$$

W dalszych rozdziałach rozwiniemy formalizm mechaniki kwantowej, w ramach którego pokażemy, że przedstawione tu rozumowanie można odwrócić. Chodzi o to, że jako postulat można przyjąć relację komutacyjną (3.94), a z niej wyprowadzić definicje (3.90) i (3.92), co odbierze im status postulatów.

Umowa terminologiczna

Pisząc funkcję falową w postaci $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ usiłowaliśmy powstrzymać się od nazywania jej argumentu $\vec{\mathbf{r}}$ położeniem cząstki. Przypominamy więc, że sens fizyczny mają jedynie:

- $|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2$ gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w sąsiedztwie punktu $\vec{\mathbf{r}} \in \mathcal{V}$ (por. (2.27) i jego dyskusja);
- $\langle \vec{\mathbf{r}} \rangle$ wartość oczekiwana (3.93a) określająca średnią wartość zmierzonego położenia cząstki (pomiar wielokrotny).

Aby uniknąć dziwolągów słownikowych czy gramatycznych, od tej pory będziemy mówić o wektorze $\vec{\mathbf{r}}$ – argumencie funkcji falowej jako o wektorze położenia. Jest to jednak umowa terminologiczna nie niosąca sensu fizycznego. Pamiętamy, że wektor $\vec{\mathbf{r}}$ **NIE** jest położeniem cząstki, w tym sensie co w mechanice klasycznej.

3.4.2 Zasada odpowiedniości

W mechanice klasycznej stan układu fizycznego jest określony przez podanie współrzędnych i pędów uogólnionych (zmiennych kanonicznych) $\{q_i(t), p_i(t)\}$ w funkcji czasu. Wielkości te ewoluują w czasie zgodnie z hamiltonowskimi równaniami ruchu. Wielkości fizyczne charakteryzujące układ (np. energia, pęd kinetyczny, moment pędu, itp.) są zbudowane jako pewne funkcje zmiennych kanonicznych. Na gruncie klasycznym potrafimy (dla jednej cząstki) zbudować funkcję $\mathcal{A}_{kl} = \mathcal{A}_{kl}(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl}, t)$, która odpowiada jakiejś wielkości fizycznej. Ponieważ wiemy jak tworzyć funkcje operatorów (por. (3.36)), więc nasuwa się myśl, aby w klasycznej funkcji \mathcal{A}_{kl} zamienić $\vec{\mathbf{r}}_{kl} \to \hat{\mathbf{R}}$ oraz $\vec{\mathbf{p}}_{kl} \to \hat{\mathbf{P}}$, co pozwoliłoby dostać pewien operator. Natrafiamy jednak od razu na dwie trudności.

- Funkcję \mathcal{A}_{kl} budujemy na ogół za pomocą zmiennych kanonicznych (współrzędnych uogólnionych, np. sferycznych). Postać takich funkcji może zależeć od wyboru układu współrzędnych. Nie wiemy więc, jaki układ współrzędnych jest właściwy do przeprowadzenia zamiany wielkości klasycznych na operatory.
- Operatory nie komutują. Wiemy, że $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} \neq \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}}$. Co gorsza, iloczyn operatorów $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}$ nie jest hermitowski, bowiem

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} \end{pmatrix}^{\dagger} = \begin{pmatrix} \hat{X} \hat{P}_x + \hat{Y} \hat{P}_y + \hat{Z} \hat{P}_z \end{pmatrix}^{\dagger} = \hat{P}_x \hat{X} + \hat{P}_y \hat{Y} + \hat{P}_z \hat{Z} = \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}} \neq \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}.$$

$$(3.95)$$

Iloczyn taki nie jest więc obserwablą – nie może odpowiadać wielkości fizycznej, choć klasyczny iloczyn $\vec{\mathbf{r}}_{kl} \cdot \vec{\mathbf{p}}_{kl} = \vec{\mathbf{p}}_{kl} \cdot \vec{\mathbf{r}}_{kl}$ nie sprawia żadnych trudności.

Uniknąć tych trudności można przez przyjęcie następujących założeń.

- 1. Klasyczną wielkość \mathcal{A}_{kl} budujemy we współrzędnych kartezjańskich i wtedy stosujemy podstawienia (3.90) i (3.92) tworząc w ten sposób operator kwantowo-mechaniczny.
- 2. W razie potrzeby stosujemy procedurę symetryzacyjną. Aby wyjaśnić, na czym to polega, zilustrujemy ją przykładem

$$\vec{\mathbf{r}}_{kl} \cdot \vec{\mathbf{p}}_{kl} \longrightarrow \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}} \right).$$
 (3.96)

Wobec relacji (3.95) operator po prawej jest ewidentnie hermitowski, może więc być obserwablą – odpowiadać wielkości fizycznej. W świetle tych uwag, formułujemy zasadę odpowiedniości, zwaną też czasami zasadą kwantowania.

Obserwablę (operator hermitowski) \hat{A} tworzymy z klasycznej wielkości fizycznej $\mathcal{A}_{kl}(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl}, t)$ wyrażonej we współrzędnych kartezjańskich przez podstawienia

 $\vec{\mathbf{r}}_{kl} \longrightarrow \hat{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{r}}, \qquad \vec{\mathbf{p}}_{kl} \longrightarrow \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla, \qquad (3.97)$

przy (o ile taka potrzeba zachodzi) zastosowaniu odpowiedniej procedury symetryzacji. Zasadę tą bez trudu stosujemy dla jednej cząstki i łatwo uogólniamy dla N cząstek, gdy operatory będą mieć dodatkowo numer określający, do której cząstki się odnoszą. Po zbudowaniu obserwabli możemy, znów w razie potrzeby, przejść do innego układu współrzędnych.

W zasadzie można formułować zasadę odpowiedniości w sposób bardziej ogólny – niezależny od układu współrzędnych. Podejście takie jest jednak znacznie bardziej skomplikowane (odpowiednie relacje nie byłyby takie proste jak (3.97)). Zyskując na elegancji matematycznej niewiele byśmy zyskali na fizycznym zrozumieniu teorii.

Na zakończenie podkreślamy, że

- istnieją wielkości fizyczne (np. spin cząstek elementarnych), które nie mają odpowiednika w fizyce klasycznej. Wówczas konstrukcja odpowiedniego operatora – obserwabli musi być przeprowadzona innymi metodami.
- \bullet czas tnie jest obserwablą. Jest to parametr zewnętrzny mierzony za pomocą zegara zewnętrznego w stosunku do jakiekolwiek układu kwantowo-mechanicznego.

3.4.3 Hamiltonian cząstki

Hamiltonian układu fizycznego pełni w mechanice klasycznej zasadniczą rolę i odpowiada energii układu. Skupiając na razie uwagę na pojedynczej cząstce o masie m, wypisujemy jej klasyczny hamiltonian

$$H_{kl} = \frac{\vec{\mathbf{p}}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, t), \qquad (3.98)$$

gdzie $V(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, t)$ jest energią potencjalną wynikającą z oddziaływania cząstki z otoczeniem. Energia potencjalna jest funkcją położenia cząstki, więc jej kwantowo-mechaniczny odpowiednik będzie tą samą funkcją operatora $\hat{\mathbf{R}}$, której działanie na funkcję falową sprowadza się do pomnożenia $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ przez $V(\vec{\mathbf{r}}, t)$.

Przechodząc do mechaniki kwantowej, w myśl zasady odpowiedniości, stwierdzamy, że wielkości fizycznej jaką jest energia odpowiadać będzie operator Hamiltona (zwany krótko hamiltonianem) o postaci

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{R}}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(3.99)

Wynik ten, uzyskany w oparciu o zasadę odpowiedniości oczywiście w pełni pokrywa się z wyprowadzoną *per analogiam* relacją (2.25). Równanie Schrödingera (2.6) postulowane uprzednio dla pojedynczej cząstki staje się więc przypadkiem szczególnym równania

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \hat{H} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(3.100)

50

Tym samym postulatem mechaniki kwantowej jest jedynie równanie (3.100) (patrz także (2.26)), zaś równanie (2.6) wynika zeń, oczywiście po zastosowaniu zasady odpowiedniości do konstrukcji hamiltonianu pojedynczej cząstki.

3.5 Nawiasy Poissona i relacje komutacyjne. Metoda kwantowania

Omawialiśmy tutaj formalizm mechaniki kwantowej stosując pojęcia intuicyjne. Nie było naszym celem ani przedstawienie formalnego opisu pełnej struktury matematycznej mechaniki kwantowej, ani też utrzymanie matematycznej ścisłości. W tym podrozdziale skrótowo omówimy jeden ze sposobów formalnego przejścia od fizyki klasycznej do kwantowej. W tym celu przypomnijmy znane z mechaniki klasycznej pojęcie nawiasów Poissona. Rozważmy układ fizyczny o n stopniach swobody opisany współrzędnymi i pędami kanonicznymi ($\{q_i\}, \{p_i\}$). Wielkości fizyczne \mathcal{A} i \mathcal{B} przedstawione są za pomocą funkcji $A_{kl}(q_i, p_i)$ oraz $B_{kl}(q_i, p_i)$. Dla wielkości tych tworzymy nawiasy Poissona zdefiniowane wzorem

$$\{A_{kl}, B_{kl}\}_P = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial A_{kl}}{\partial q_j} \frac{\partial B_{kl}}{\partial p_j} - \frac{\partial B_{kl}}{\partial q_j} \frac{\partial A_{kl}}{\partial p_j} \right)$$
(3.101)

Przechodząc na grunt mechaniki kwantowej wiemy, że wielkościom fizycznym \mathcal{A} i \mathcal{B} musimy przyporządkować odpowiednie obserwable (operatory hermitowskie) \hat{A} oraz \hat{B} . Reguła ich konstrukcji jest następująca. Klasyczne nawiasy Poissona muszą przechodzić w komutator operatorów

$$\{A_{kl}, B_{kl}\}_P \xrightarrow{} \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}].$$

$$(3.102)$$

Tak narzucony warunek kwantowania wystarczy do skonstruowania mechaniki kwantowej w odpowiednio dobranej przestrzeni funkcji falowych. Zastępuje on zasadę odpowiedniości, bowiem narzucenie relacji komutacyjnych pozwala wyznaczyć postać operatorów.

Aby lepiej zilustrować tę procedurę, rozważmy pojedynczą cząstkę opisaną klasycznie trzema składowymi położenia $\vec{\mathbf{r}} = (x_1, x_2, x_3)$ i trzema składowymi pędu $\vec{\mathbf{p}} = (p_1, p_2, p_3)$. Bez trudu obliczamy nawiasy Poissona

$$\{x_k, x_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j} \frac{\partial x_m}{\partial p_j} - \frac{\partial x_m}{\partial x_j} \frac{\partial x_k}{\partial p_j} \right) = 0, \qquad (3.103a)$$

$$\{p_k, p_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial p_k}{\partial x_j} \frac{\partial p_m}{\partial p_j} - \frac{\partial p_m}{\partial x_j} \frac{\partial p_k}{\partial p_j} \right) = 0, \qquad (3.103b)$$

$$\{x_k, p_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j} \frac{\partial p_m}{\partial p_j} - \frac{\partial p_m}{\partial x_j} \frac{\partial x_k}{\partial p_j} \right) = \delta_{km}.$$
(3.103c)

W myśl reguły (3.102) klasyczne nawiasy Poissona przechodzą w relacje komutacyjne dla operatorów położenia i pędu

$$[\hat{X}_k, \, \hat{X}_m] = 0, \tag{3.104a}$$

$$[\hat{P}_k, \, \hat{P}_m] = 0,$$
 (3.104b)

$$[\hat{X}_k, \hat{P}_m] = i\hbar\delta_{km}. \tag{3.104c}$$

Ostatnia z nich jest identyczna z relacją (3.94), która wynikła z konkretnej postaci operatorów \hat{X}_k oraz \hat{P}_m . Uzyskana tutaj relacja (3.104c) ma charakter ogólniejszy, bo nie zależy od postaci

występujących w niej operatorów – jest narzucona z góry. Można więc przeprowadzić konstrukcję operatorów w następujący sposób:

- wybrać (ustalić) relacje komutacyjne;
- dobrać odpowiednią przestrzeń Hilberta (przestrzeń stanów funkcji falowych);
- znaleźć konkretną postać operatorów.

Warto zwrócić uwagę, że rezultaty ostatniego kroku (tj. postać operatorów) zależą od doboru przestrzeni Hilberta. W dalszych rozdziałach podamy przykłady takiej właśnie procedury. W szczególności, relacja (3.104c) zastosowana do operatorów położenia i pędu w odpowiednio dobranej przestrzeni funkcji falowych doprowadzi nas do uprzednio postulowanych odpowiedniości (3.90) i (3.92). Omówimy i inne przykłady, w których relacje komutacyjne posłużą jako punkt wyjścia do konstrukcji operatorów – obserwabli.

Metoda konstrukcji formalizmu mechaniki kwantowej polegająca na zastąpieniu klasycznych nawiasów Poissona przez komutatory kwantowo-mechanicznych operatorów jest jednak żmudna. Rozpoczynając studia nad mechaniką kwantową powinno się wiedzieć o istnieniu tej metody i o szczególnej roli jaką w niej odgrywają komutatory. W dalszym ciągu wykładu najczęściej jednak będziemy wybierać bardziej intuicyjne, choć z pewnością mniej ścisłe podejście.

Rozdział 4

Równanie Schrödingera

Równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej określającym tzw. dynamikę. Zadaje ono (przy odpowiednio dobranym warunku początkowym) ewolucję funkcji falowej opisującej stan układu fizycznego. Przejdziemy teraz dyskusji różnorodnych, a bardzo ważnych, wniosków płynących z równania Schrödingera. które zapiszemy w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \hat{H} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(4.1)

gdzie H jest hamiltonianem – hermitowskim operatorem odpowiadającym energii układu fizycznego. Będziemy starać się prowadzić dość ogólne rozważania, więc nie precyzujemy jaka jest konkretna postać operatora \hat{H} . Posługiwać się będziemy tutaj tylko jednym wektorem $\vec{\mathbf{r}}$ – argumentem funkcji falowej. Intuicyjnie więc mamy przed oczami układ fizyczny złożony po prostu z jednej cząstki. Możemy jednak uważać, że $\vec{\mathbf{r}}$ symbolizuje zbiór położeń, a $d\vec{\mathbf{r}}$ oznacza odpowiedni element wielowymiarowej (dla wielu cząstek) objętości. Dlatego też rozważania nasze można łatwo uogólnić, wobec czego twierdzimy, że odnoszą się one do ogólnego (choć na razie bliżej nieokreślonego) układu fizycznego.

4.1 Zachowanie normy wektora stanu – funkcji falowej

Dyskutując probabilistyczną interpretację funkcji falowej wprowadziliśmy pojęcia gęstości i prądu prawdopodobieństwa (por. definicje (2.38) i (2.44)). Co więcej, biorąc pod uwagę równanie Schrödingera dla jednej cząstki wyprowadziliśmy równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa (2.45), a także wykazaliśmy, że norma funkcji falowej jest stała w czasie (patrz (2.48)). Wykażemy teraz fakt ogólniejszy. Równanie Schrödingera z dowolnym hamiltonianem zachowuje normę funkcji falowej, to jest

$$\|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\|^{2} = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle$$

= $\int d^{3}r \ \psi^{*}(\vec{\mathbf{r}},t) \ \psi(\vec{\mathbf{r}},t) = const.,$ (4.2)

czyli norma $||\psi(\vec{\mathbf{r}},t)||^2$ nie zależy od czasu. Dowolna funkcja falowa (stan układu fizycznego) raz unormowana do jedności (na przykład w chwili początkowej), pozostaje unormowana w dowolnej innej chwili czasu. Pokażemy, że jest to konsekwencją hermitowskości hamiltonianu. Aby wykazać to stwierdzenie, rozważymy sprzężone równanie Schrödingera, tj. równanie hermitowsko sprzężone do (4.1):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t) = \hat{H}^{\dagger} \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t) = \hat{H} \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(4.3)

bo \hat{H} – hermitowski. Nie ma znaczenia, czy \hat{H} jest jawnie zależny od czasu, czy też nie. Badamy teraz pochodna kwadratu normy. Korzystamy z reguł różniczkowania oraz z równań (4.1) i (4.3). Otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\|^{2} = \int d^{3}r \left(\frac{\partial\psi^{*}}{\partial t}\psi + \psi^{*}\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) \\
= \frac{i}{\hbar} \int d^{3}r \left[\left(\hat{H}\psi^{*}\right)\psi - \psi^{*}\left(\hat{H}\psi\right)\right] \\
= \frac{i}{\hbar} \left[\left\langle\hat{H}\psi|\psi\rangle - \left\langle\psi|\hat{H}\psi\right\rangle\right] \\
= \frac{i}{\hbar} \left[\left\langle\psi|\hat{H}^{\dagger}\psi\rangle - \left\langle\psi|\hat{H}\psi\right\rangle\right],$$
(4.4)

gdzie, w przedostatnim kroku skorzystaliśmy z hermitowskości \hat{H} i z definicji iloczynu skalarnego, zaś w ostatnim, z reguł sprzegania hermitowskiego. Ponieważ zaś $\hat{H} = \hat{H}^{\dagger}$, wiec sprzezenie w ostatnim wzorze nie ma znaczenia. W ten sposób dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\|^2 = 0.$$
(4.5)

A zatem

$$\|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\|^2 = \text{const.} = \|\psi(\vec{\mathbf{r}},t_0)\|^2,$$
(4.6)

czyli unormowana funkcja falowa ewoluująca zgodnie z równaniem Schrödingera pozostaje zawsze unormowana. Dzięki temu możemy łatwo utrzymać probabilistyczną interpretację funkcji falowej. Stwierdzenie to odzwierciedla fakt, że cząstki nie giną, więc prawdopodobieństwo ich znalezienia w całej dostępnej przestrzeni jest zawsze równe 1, co wydaje się być intuicyjnie oczywiste.

Z faktu zachowania normy funkcji falowej nie wynika, że lokalna gęstość prawdopodobieństwa $\rho(\vec{\mathbf{r}},t)=|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2$ jest też stała (pamiętajmy, że $\vec{\mathbf{r}}$ symbolizuje, o ile to potrzebne, zbiór położeń wielu (kilku) cząstek). Wręcz odwrotnie, spodziewamy się, że skoro cząstka może się poruszać, to prawdopodobieństwo znalezienia jej w różnych częściach dostępnego obszaru będzie się w czasie zmieniać. Innymi słowy, prawdopodobieństwo "'przelewa"' się z jednego podobszaru do drugiego. W przypadku jednej czastki ilustruje to prawo zachowania pradu prawdopodobieństwa (2.45) lub (2.46). Uogólnienia tego prawa na przypadek wielu cząstek nie będziemy badać. Poprzestaniemy na wynikach dla jednej cząstki, a zatem nie ma potrzeby powtarzać rozważań z rozdziału 2.

4.2Równanie Schrödingera dla układu konserwatywnego

Układ fizyczny nazywamy konserwatywnym (lub zachowawczym) jeśli jego hamiltonian nie zależy od czasu. W takim wypadku, za pomocą zasady odpowiedniości można dość łatwo skonstruować hamiltonian. Jeśli tylko znamy hamiltonian klasyczny H_{kl} jako funkcję kanonicznych położeń i pędów, to hamiltonian kwantowo-mechaniczny będzie postaci

$$\hat{H} = H_{kl}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}) = H_{kl}(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\boldsymbol{\nabla}), \qquad (4.7)$$

czyli będzie tą samą funkcją operatorów położenia i pędu. Oczywiście, w myśl naszej umowy, operatory $\hat{\mathbf{R}}$ oraz $\hat{\mathbf{P}}$ mogą oznaczać odpowiednie rodziny, na przykład numerowane indeksami odpowiadającymi cząstkom tworzącym badany układ fizyczny.

 $\mathbf{54}$

Jak wiemy z dyskusji w rozdziale 2 (patrz (2.49) - (2.56)) funkcja falowa układu, którego hamiltonian nie zależy od czasu wyraża się jako iloczyn

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (4.8)$$

w którym zmienne przestrzenne i czas są rozseparowane, zaś E oznacza energię układu. Funkcja $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ jest niezależna od czasu, spełnia równanie

$$\hat{H}\,\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E\,\varphi(\vec{\mathbf{r}}),\tag{4.9}$$

i musi być unormowana $\|\varphi\| = 1$. Równanie powyższe jest zagadnieniem własnym dla operatora Hamiltona $\hat{H} = H(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\nabla)$. Równanie to nazwaliśmy stacjonarnym równaniem Schrödingera. Funkcję falową (stan kwantowo-mechaniczny) $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ określony równaniem (4.8) nazwiemy stanem stacjonarnym.

Konkretna postać równania (4.9) oczywiście zależy od postaci hamiltonianu, a więc od tego z jakim układem fizycznym mamy do czynienia. W dalszym ciągu wykładu (i ćwiczeń) rozważymy cały szereg różnorodnych przykładów układów konserwatywnych (z hamiltonianem niezależnym jawnie od czasu), dla których będziemy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera, tj. zagadnienie własne dla odpowiedniego hamiltonianu. Tutaj zaś przedstawimy pewne ogólne własności stacjonarnego równania Schrödingera.

Twierdzenie 4.1 Jeśli stan układu zachowawczego jest stanem stacjonarnym, to wartość oczekiwana energii jest stała w czasie. To znaczy

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = const. = E,$$
 dla stanu stacjonarnego $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$ (4.10)

Dowód. Ponieważ układ jest z założenia konserwatywny, więc hamiltonian nie zależy od czasu. Na mocy (4.8) mamy więc

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int d^3 r \; \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \; \hat{H} \; \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

$$= \int d^3 r \; e^{iE(t-t_0)/\hbar} \; \varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \hat{H} \; e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \; \varphi(\vec{\mathbf{r}})$$

$$= \int d^3 r \; \varphi^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \hat{H} \; \varphi(\vec{\mathbf{r}}),$$

$$(4.11)$$

bowiem człony wykładnicze się znoszą. Widzimy więc, że wartość oczekiwana energii nie zależy od czasu, a więc jest stała. Co więcej, na mocy (4.9) mamy $\hat{H}\varphi = E$, skąd już wynika druga część tezy.

4.2.1 Ewolucja w czasie dla stanu stacjonarnego

Przedyskutujemy nieco dokładniej rozwiązania równania Schrödingera (2.24) dla układu zachowawczego. Pełne rozwiązanie równania różniczkowego pierwszego rzędu względem czasu wymaga znajomości warunku początkowego

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, t_0) \equiv \psi_0(\vec{\mathbf{r}}), \tag{4.12}$$

w którym unormowaną do jedności funkcję $\psi_0(\vec{\mathbf{r}})$ przyjmiemy za znaną. Naszym celem będzie zbadanie postaci funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ dla chwil czasu $t > t_0$. Załóżmy, że znamy rozwiązania zagadnienia własnego dla hamiltonianu, tzn. umiemy znaleźć zbiór funkcji $\{u_{n\alpha}\}$ i energii własnych $\{E_n\}$ takich, że spełnione jest równanie

$$\ddot{H} u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) = E_n u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}), \tag{4.13}$$

55

gdzie dodatkowy indeks α uwzględnia możliwość degeneracji. Funkcje własne hamiltonianu (obserwabli – operatora hermitowskiego) tworzą bazę w przestrzeni funkcji falowych badanego układu i spełniają relacje ortonormalności i zupełności

$$\langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \delta_{nm} \, \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_{n} \sum_{\alpha} u_{n\alpha}^*(\vec{\mathbf{r}}) \, u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}') = \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}').$$
(4.14)

Dowolny stan układu opisany funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ może być rozłożony w bazie

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (4.15)$$

przy czym cała informacja o zależności od czasu jest zawarta we współczynnikach $c_{n\alpha}(t)$. Opis zależności stanu układu od czasu sprowadza się więc do znalezienia tych współczynników. Aby je obliczyć podstawiamy rozkład (4.15) do równania Schrödingera (4.1). Korzystając z liniowości operatora \hat{H} otrzymujemy

$$i\hbar\sum_{n,\alpha} \frac{d\,c_{n\alpha}(t)}{dt} \,u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n,\alpha} \,c_{n\alpha}(t)\,\hat{H}\,u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n,\alpha} \,E_n\,c_{n\alpha}(t)\,u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}),\tag{4.16}$$

Mnożymy teraz obustronnie przez $u_{m\beta}^*(\vec{\mathbf{r}})$

$$i\hbar\sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} u_{m\beta}^*(\vec{\mathbf{r}}) u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) u_{m\beta}^*(\vec{\mathbf{r}}) u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(4.17)

Całkujemy obie strony po d^3r w całej przestrzeni (obliczamy więc iloczyny skalarne)

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle.$$
(4.18)

Korzystamy z relacji ortonormalności (4.14)

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} \,\delta_{mn} \,\delta_{\beta\alpha} = \sum_{n,\alpha} E_n \,c_{n\alpha}(t) \,\delta_{mn} \,\delta_{\beta\alpha}. \tag{4.19}$$

Wykonując sumowanie otrzymujemy równanie ruchu dla współczynników $c_{n\alpha}(t)$:

$$\frac{d c_{m\beta}(t)}{dt} = -\frac{iE_n}{\hbar} c_{m\beta}(t).$$
(4.20)

Zwróćmy uwagę, że równanie to możemy otrzymać od razu z (4.16) odwołując się do jednoznaczności przedstawienia wektorów (funkcji) w bazie. Całkowanie równania (4.20) jest bardzo proste (zmienne się rozdzielają). W rezultacie otrzymujemy

$$c_{m\beta}(t) = c_{m\beta}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}.$$
(4.21)

Wstawiamy teraz wynik (4.21) do rozkładu (4.15) i mamy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) \ e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \ u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(4.22)

Współczynniki $c_{n\alpha}(t_0)$ oczywiście zależą od warunku początkowego (4.12), który jest dany. Nietrudno jest więc je wyliczyć. Bierzemy wyrażenie (4.22) dla chwili początkowej

$$\psi_0(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}}, t_0) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(4.23)

Mnożymy obustronnie z lewej przez $u_{m\beta}^*(\vec{\mathbf{r}})$, obliczamy iloczyny skalarne (całkujemy) i korzystamy z ortonormalności funkcji własnych hamiltonianu

$$\langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = c_{m\beta}(t_0).$$
(4.24)

Obliczone w ten sposób współczynniki podstawiamy do (4.22):

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (4.25)$$

co stanowi poszukiwane rozwiązanie równania Schrödingera dla układu konserwatywnego. Widzimy więc, że uzyskane rozwiązanie jest kombinacją liniową wyrażeń typu (4.8). Oczywiście ogólne rozwiązanie musi być, zgodnie z zasadą superpozycji wynikającą z liniowości równania Schrödingera, kombinacją liniową rozwiązań szczególnych.

Uzyskane wyniki pozwalają nakreślić procedurę rozwiązywania równania Schrödingera dla układów zachowawczych (z hamiltonianem niezależnym jawnie od czasu).

- 1. Rozwiązujemy stacjonarne równanie Schrödingera (4.13), czyli zagadnienie własne dla operatora Hamiltona. Znajdujemy więc wartości (energie) własne i odpowiednie funkcje własne tworzące bazę w przestrzeni funkcji falowych układu.
- 2. Rozkładamy stan początkowy w bazie stanów własnych, tj. obliczamy współczynniki według wzoru (4.24).
- **3.** Konstruujemy funkcję falową dla $t > t_0$ na podstawie relacji (4.22) lub (4.25).

Podkreślmy, że kluczową rolę odgrywa tu pierwszy punkt. Jest on zresztą zazwyczaj technicznie najtrudniejszy.

4.2.2 Normowanie stacjonarnej funkcji falowej (4.25)

Udowodniliśmy już, że równanie Schrödingera zachowuje normę funkcji falowej i to niezależnie od tego czy hamiltonian jest, czy też nie jest funkcją czasu. Mimo to, zrobimy proste ćwiczenie rachunkowe, w którym wykażemy, że funkcja falowa (4.25) jest rzeczywiście unormowana. Istotnie, z definicji normy

$$\begin{aligned} \|\psi\|^{2} &= \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \ \psi^{*}(\vec{\mathbf{r}},t)\psi(\vec{\mathbf{r}},t) \\ &= \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \ \left[\sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_{0} \rangle \ e^{-iE_{n}(t-t_{0})/\hbar} \ u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}})\right]^{*} \\ &\times \left[\sum_{m,\beta} \langle u_{m\beta} | \psi_{0} \rangle \ e^{-iE_{m}(t-t_{0})/\hbar} \ u_{m\beta}(\vec{\mathbf{r}})\right] \\ &= \sum_{n,\alpha} \sum_{m,\beta} \langle \psi_{0} | u_{n\alpha} \rangle \ e^{-i(E_{n}-E_{m})(t-t_{0})/\hbar} \ \langle u_{m\beta} | \psi_{0} \rangle \\ &\times \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \ u_{n\alpha}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \ u_{m\beta}(\vec{\mathbf{r}}) \end{aligned}$$
(4.26)

Całka w ostatniej linii to po prostu iloczyn skalarny $\langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$ (ortonormalność funkcji bazy). Wykonując więc sumowania po *m* i β widzimy, że w czynniku wykładniczym

energie się znoszą. W ten sposób mamy

$$\begin{aligned} \|\psi\|^{2} &= \sum_{n,\alpha} \langle \psi_{0} | u_{n\alpha} \rangle \langle u_{n\alpha} | \psi_{0} \rangle \\ &= \sum_{n,\alpha} \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \; \psi_{0}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \; u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) \; \int_{\mathcal{V}} d^{3}x \; u_{n\alpha}^{*}(\vec{\mathbf{x}}) \; \psi_{0}(\vec{\mathbf{x}}) \\ &= \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \int_{\mathcal{V}} d^{3}x \; \psi_{0}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \left[\sum_{n,\alpha} \; u_{n\alpha}^{*}(\vec{\mathbf{x}}) \; u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) \right] \; \psi_{0}(\vec{\mathbf{x}}) \\ &= \int_{\mathcal{V}} d^{3}r \int_{\mathcal{V}} d^{3}x \; \psi_{0}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \; \delta(\vec{\mathbf{x}} - \vec{\mathbf{r}}) \; \psi_{0}(\vec{\mathbf{x}}), \end{aligned}$$
(4.27)

gdzie skorzystaliśmy z warunku zupełności funkcji tworzących bazę. Dalsze kroki są już trywialne

$$\|\psi\|^2 = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \; \psi_0^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \psi_0(\vec{\mathbf{r}}) = 1, \tag{4.28}$$

bowiem początkowa funkcja falowa jest, z założenia, unormowana. Pokażemy później, wprowadzając tzw. notację Diraca, jak można wykonać analogiczne rachunki w sposób niemalże automatyczny.

4.2.3 Stan początkowy – stan własny hamiltonianu

Rozważmy szczególny przypadek. Niech stan początkowy $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t_0) = \psi_0(\vec{\mathbf{r}})$, będzie jednym ze stanów własnych hamiltonianu odpowiadającym energii E_n . Jeśli energia E_n jest g_n -krotnie zdegenerowana, to $\psi_0(\vec{\mathbf{r}})$ jest kombinacją liniową

$$\psi_0(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (4.29)$$

bowiem wszystkie $u_{n\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, ..., g_n$) odpowiadają tej samej (g_n -krotnie zdegenerowanej) wartości własnej energii. Na mocy relacji (4.25) stan układu dla dowolnego $t > t_0$

$$\psi(\mathbf{\vec{r}},t) = \sum_{m,\beta} \langle u_{m\beta} | \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha} \rangle e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\mathbf{\vec{r}})$$

$$= \sum_{m,\beta} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\mathbf{\vec{r}})$$

$$= \sum_{m,\beta} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \delta_{mn} \delta_{\beta\alpha} e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\beta}(\mathbf{\vec{r}})$$

$$= e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{n\alpha}(\mathbf{\vec{r}}) = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \psi_0(\mathbf{\vec{r}}).$$
(4.30)

A więc oba stany: początkowy $\psi_0(\vec{\mathbf{r}})$ i końcowy $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ różnią się tylko globalnym (niezależnym od położenia $\vec{\mathbf{r}}$) czynnikiem fazowym. Różnica ta nie ma żadnego znaczenia fizycznego. Stan początkowy i końcowy niosą dokładnie tę samą informację. Dlatego też stany stacjonarne (stany własne hamiltonianu) są tak nazwane. Ponadto widzimy tutaj jak istotne jest rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu (stacjonarnego równania Schrödingera).

Co więcej, w rozważanym stanie gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} jest niezależna od czasu. Istotnie, z (4.30) mamy od razu

$$\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2 = |\psi_0(\vec{\mathbf{r}})|^2, \qquad (4.31)$$

bo czynnik wykładniczy ma moduł równy jedności.

 $\mathbf{59}$

Rozważmy jeszcze wartość oczekiwaną obserwabli $\hat{A} = \hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})$ niezależnej jawnie od czasu dla układu znajdującego się w stanie stacjonarnym (4.30)) – stanie własnym hamiltonianu (energii). Bezpośrednio z definicji mamy

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \ \hat{A} \ \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

$$= \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \psi_0^*(\vec{\mathbf{r}}) \ \hat{A} \ \psi_0(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle = \langle A \rangle_0.$$
 (4.32)

Wnioskujemy więc, że dla układu w stanie własnym hamiltonianu wartości oczekiwane niezależnych od czasu obserwabli są także od czasu niezależne.

4.2.4 Uwagi o zachowaniu energii

Z powyższych rozważań wynika, że stan własny hamiltonianu (dla układu konserwatywnego) w wyniku ewolucji czasowej pozostaje stanem własnym odpowiadającym tej samej energii. Możemy więc powiedzieć, że energia jest zachowana.

Inne spojrzenie na uzyskane rezultaty jest następujące. W chwili początkowej t_0 mierzymy energię układu. Otrzymujemy jedną z wartości własnych, np. E_n . Po pomiarze, stan układ (funkcja falowa) redukuje się do stanu własnego energii (o postaci typu (4.29)). Jest to stan stacjonarny, którego ewolucja w czasie polega na pojawieniu się fizycznie nieistotnego czynnika fazowego. Ponowny pomiar energii da ten sam wynik, czyli energia układu jest stała.

Oczywiście w obecności oddziaływań zewnętrznych lub oddziaływania zależnego od czasu sytuacja się komplikuje. Do dyskusji takich zagadnień wrócimy w dalszych częściach wykładu.

4.3 Ewolucja wartości oczekiwanej obserwabli

4.3.1 $\langle A \rangle_t$ – liczbowa funkcja czasu

Niech \hat{A} będzie operatorem hermitowskim (obserwablą) odpowiadającym pewnej wielkości fizycznej. Stan układu opisany jest funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ spełniającą równanie Schrödingera (4.1) lub równanie sprzężone (4.3). Podkreślmy, że rozważana wielkość fizyczna może (ale nie musi) być jawną funkcją czasu. Powstaje wówczas pytanie jak zależy od czasu wartość oczekiwana

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \int d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \ \hat{A} \ \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$

$$(4.33)$$

Ważne jest zrozumienie, że $\langle A \rangle_t$ jest liczbową funkcją czasu, z czego zdaje sprawę umieszczony u dołu indeks t.

Przyjmijmy, że $A_{kl}(\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl}, t)$ jest pewną klasyczną wielkością charakteryzującą układ fizyczny (np. cząstkę bezspinową). W mechanice klasycznej $\vec{\mathbf{r}}_{kl}$ i $\vec{\mathbf{p}}_{kl}$ są funkcjami czasu, ich ewolucją rządzą hamiltonowskie równania ruchu. A więc klasyczna wielkość $A(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}, t)$ zależy od czasu w sposób niejawny (uwikłany) poprzez $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{p}}$, a także jawnie, na co wskazuje jej trzeci argument.

Przechodzimy teraz do mechaniki kwantowej, według zasady odpowiedniości

$$A(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}, t) \longrightarrow \hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\nabla, t).$$
(4.34)

Operatory położenia i pędu od czasu nie zależą (tzw. obraz Schrödingera). Cała zależność od czasu siedzi w trzecim argumencie. Przy obliczaniu wartości oczekiwanej według (4.33) dodatkowa zależność od czasu wchodzi poprzez odpowiednią zależność funkcji falowej $\psi(t)$. Otrzymana całka względem d^3r jest oczywiście niezależna od $\vec{\mathbf{r}}$, daje ona liczbę zależną od czasu. A zatem $\langle A \rangle_t$ jest funkcją czasu, tj. dla dowolnego t jest liczbą. Wyjątkiem jest sytuacja (por. (4.32)),

gdy $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ jest stanem własnym hamiltonianu, a obserwabla \hat{A} nie zależy jawnie od czasu. Jeżeli jednak $\hat{A} = \hat{A}(t)$ (obserwabla jest funkcją czasu), to wartość oczekiwana $\langle A \rangle_t$ jest funkcją czasu nawet wtedy, gdy stan ψ jest stanem własnym energii.

4.3.2 Równanie ruchu dla $\langle A \rangle_t$

Aby odpowiedzieć na postawione powyżej pytanie, szukamy równania ruchu mówiącego jak zachowuje się wartość oczekiwana $\langle A \rangle_t$ jako funkcja czasu. Ponieważ jest to funkcja tylko t, więc różniczkując równanie (4.33) dostajemy

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \frac{\partial}{\partial t} \int d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \ \hat{A} \ \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \int d^3 r \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \ \hat{A} \ \psi \ + \ \psi^* \ \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \ \psi \ + \ \psi^* \ \hat{A} \ \frac{\partial \psi}{\partial t} \right]$$
(4.35)

W środkowym składniku dopuściliśmy, że operator \hat{A} może jawnie zależeć od czasu. Posługując się równaniem Schrödingera (4.1) i równaniem sprzężonym (4.3) eliminujemy pochodne czasowe funkcji falowej

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \int d^3 r \left[-\frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H} \psi^* \right) \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{A} \left(\hat{H} \psi \right) \right].$$
(4.36)

Drugi człon to po prostu wartość oczekiwana pochodnej czasowej operatora \hat{A} . Zapisując powyższe wyrażenie nieco formalniej mamy

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H}\psi | \hat{A}\psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A}\hat{H}\psi \rangle.$$
(4.37)

Przerzucając w drugim członie hamiltonian z lewego składnika iloczynu skalarnego do prawego, korzystamy z jego hermitowskości

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{A} \psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A} \hat{H} \psi \rangle, \qquad (4.38)$$

a następnie łączymy dwa ostatnie składniki otrzymując

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \left(\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A} \right) | \psi \rangle.$$
(4.39)

Widzimy, że ostatni człon to po prostu wartość oczekiwana komutatora, wobec tego piszemy poszukiwane równanie ruchu w postaci

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \left[\hat{A}, \, \hat{H}\right] \right\rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right\rangle.$$
 (4.40)

Ostatni składnik jest obecny tylko wtedy, gdy obserwabla \hat{A} jest jawnie zależna od czasu. Zwróćmy też uwagę, że w tym wyprowadzeniu nie zakładaliśmy, że hamiltonian \hat{H} jest od czasu niezależny.

Pożytek z równania (4.40) jest w praktycznych obliczeniach na ogół mały. Wynika to stąd, że do obliczenia jego prawej strony potrzebne nam są dwie wartości oczekiwane

$$\left\langle \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{H} \end{bmatrix} \right\rangle = \langle \psi(t) \mid \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{H} \end{bmatrix} \mid \psi(t) \rangle, \left\langle \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right\rangle = \langle \psi(t) \mid \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \mid \psi(t) \rangle.$$

$$(4.41)$$

Aby policzyć te wartości oczekiwane musimy znać $|\psi(t)\rangle$ – rozwiązania równania Schrödingera. Możemy wówczas bezpośrednio obliczyć $\langle A \rangle_t$ ze wzoru (4.33). Nie ma wtedy potrzeby budowania wzoru (4.40), a następnie jego całkowania.

Mimo to relacja (4.40) ma zastosowania formalno-teoretyczne, pozwalające omówić ważne aspekty mechaniki kwantowej.

• Dla obserwabli niezależnej jawnie od czasu drugi składnik wyrażenia (4.40) znika, a zatem pozostaje równanie

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \left[\hat{A}, \, \hat{H} \right] \right\rangle. \tag{4.42}$$

Jeżeli więc obserwabla \hat{A} komutuje z hamiltonianem, to jest stałą ruchu. Mamy więc następujące stwierdzenie

$$\left\{ \begin{array}{cc} \hat{A} = \hat{A}^{\dagger}, & \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0\\ \left[\hat{A}, \hat{H} \right] = 0 \end{array} \right\} \quad \Longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{c} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = 0, \\ \langle A \rangle_t = const. \end{array} \right\}.$$
(4.43)

W szczególności, w układach fizycznych, których hamiltonian nie zależy jawnie od czasu energia jest zachowana.

$$\frac{\partial \dot{H}}{\partial t} = 0, \qquad \Longrightarrow \qquad E = const., \tag{4.44}$$

co wykazaliśmy (inną metodą) już uprzednio. Warto w tym miejscu przypomnieć, że w mechanice klasycznej stałą ruchu jest wielkość fizyczna, której nawiasy Poissona z hamiltonianem znikają (zerują się). Przy kwantowaniu nawiasy Poissona przechodzą w komutatory, więc stwierdzenie (4.43) możemy uznać za kwantowo-mechaniczny odpowiednik twierdzenia mechaniki klasycznej.

• Relacja (4.40) jest przydatna do wyprowadzenia tzw. równań Ehrenfesta. Równania te pozwalają wyjaśnić sposób przejścia od mechaniki kwantowej do klasycznej.

4.4 Twierdzenie Ehrenfesta

4.4.1 Wyprowadzenie równań Ehrenfesta

Rozważmy cząstkę bezspinową poruszającą się w polu o potencjale (energii potencjalnej) $V(\vec{\mathbf{r}}),$ Oczywiście jej hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}). \tag{4.45}$$

Zastosujemy wyżej omawiany formalizm do operatorów położenia i pędu $\hat{\mathbf{R}}$ oraz $\hat{\mathbf{P}}$ cząstki. Żaden z tych operatorów nie zależy jawnie od czasu, wobec czego, na mocy (4.40) otrzymujemy równania
ruchu dla wartości oczekiwanych

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle_t = \langle [\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] \rangle, \qquad (4.46a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{p}} \rangle_t = \left\langle \left[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H} \right] \right\rangle.$$
 (4.46b)

Wartości oczekiwane obliczamy dla pewnego stanu $|\psi\rangle$ układu, nie ma jednak tutaj konieczności dokładniejszego precyzowania tego stanu. Aby wykorzystać równania ruchu (4.46b) musimy obliczyć występujące w nich komutatory. Pierwszy z nich to

$$\left[\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}\right] = \frac{1}{2m} \left[\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}^{2}\right] + \left[\hat{\mathbf{R}}, V(\vec{\mathbf{r}})\right].$$
(4.47)

Drugi komutator znika, bo działanie operatora położenia i jego funkcji polega na mnożeniu funkcji falowej, a takie działania są przemienne. Wobec tego, pisząc zgodnie z (3.97) $\hat{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{r}}$, otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{r}}, \hat{H} \end{bmatrix} = \frac{1}{2m} \begin{bmatrix} \vec{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{P}}^2 \end{bmatrix} = \frac{1}{2m} \begin{bmatrix} \vec{\mathbf{e}}_k \hat{x}_k, \hat{P}_n \hat{P}_n \end{bmatrix}$$
$$= \frac{\vec{\mathbf{e}}_k}{2m} \left\{ \begin{bmatrix} \hat{x}_k, \hat{P}_n \end{bmatrix} \hat{P}_n + \hat{P}_n \begin{bmatrix} \hat{x}_k, \hat{P}_n \end{bmatrix} \right\}$$
$$= \frac{\vec{\mathbf{e}}_k}{2m} \left(i\hbar \delta_{kn} \hat{P}_n + i\hbar \delta_{kn} \hat{P}_n \right)$$
$$= \frac{i\hbar}{m} \vec{\mathbf{e}}_k \hat{P}_k = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{P}}.$$
(4.48)

Przechodzimy teraz do obliczeń komutatora operatora pędu i hamiltonianu, potrzebnego w (4.46b). Niech $\psi(\vec{\mathbf{x}})$ oznacza dowolną funkcję falową badanej cząstki, wówczas mamy

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}, \hat{H} \end{bmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}, V(\vec{\mathbf{r}}) \end{bmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \begin{bmatrix} \nabla_k, V(\vec{\mathbf{r}}) \end{bmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \{ \nabla_k (V(\vec{\mathbf{r}}) \psi(\vec{\mathbf{r}})) - V(\vec{\mathbf{r}}) \nabla_k \psi(\vec{\mathbf{r}}) \} = -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k (\psi(\vec{\mathbf{r}}) \nabla_k V(\vec{\mathbf{r}}) + V(\vec{\mathbf{r}}) \nabla_k \psi(\vec{\mathbf{r}}) - V(\vec{\mathbf{r}}) \nabla_k \psi(\vec{\mathbf{r}})).$$
(4.49)

Drugi i trzeci składnik wzajemnie się znoszą, a zatem wobec dowolności funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{x}})$ otrzymujemy

$$\left[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}\right] = -i\hbar \,\vec{\mathbf{e}}_k \nabla_k V(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \,\nabla V(\vec{\mathbf{r}}). \tag{4.50}$$

Wykorzystując obliczone komutatory (4.48) i (4.50) w równaniach (4.46), po skróceniu czynników $i\hbar$ dostajemy

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle_t = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle_t, \qquad (4.51a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{\mathbf{p}} \rangle_t = - \langle \nabla V(\vec{\mathbf{r}}) \rangle.$$
(4.51b)

Powyższe równania stanowią treść tzw. twierdzenia Ehrenfesta. Są to kwantowo-mechaniczne równania ruchu dla wartości oczekiwanych położenia i pędu cząstki (bezspinowej) poruszającej się w polu o potencjale $V(\vec{\mathbf{x}})$.

Równania (4.51) są bardzo podobne do klasycznych równań ruchu cząstki

$$\frac{d}{dt}\vec{\mathbf{x}}_{kl}(t) = \frac{1}{m}\vec{\mathbf{p}}_{kl}(t), \qquad (4.52a)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{\mathbf{p}}_{kl}(t) = -\operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) = \vec{\mathbf{F}}_{kl}, \qquad (4.52b)$$

gdzie $\vec{\mathbf{F}}_{kl}$ jest klasyczną siłą działającą na cząstkę. Analogia pomiędzy równaniami (4.51) i (4.52) jest ewidentna, lecz wymaga starannej dyskusji.

4.4.2 Dyskusja. Granica klasyczna

Załóżmy, że $\psi(\vec{\mathbf{x}}, t)$ przedstawia pewien pakiet falowy opisujący rozważaną cząstkę. Wówczas wartość oczekiwaną $\langle \vec{\mathbf{x}}(t) \rangle$ nazwiemy centrum pakietu. Zbiór położeń $\{\langle \vec{\mathbf{x}}(t) \rangle\}$ sparametryzowany czasem t stanowi wówczas trajektorię, wzdłuż której porusza się centrum pakietu. Podkreślmy, że nie mówimy tu o trajektorii cząstki, ale o pakiecie, który nieodzownie ma pewne rozmycie. Jeżeli szerokość przestrzenna pakietu jest mała w porównaniu ze wszelkimi innymi odległościami istotnymi dla badanego układu, to położenie pakietu jest dobrze określone (choć tylko w pewnym przybliżeniu) przez położenie jego centrum. W takiej granicy nie ma istotnej różnicy pomiędzy opisami klasycznym, a kwantowo-mechanicznym.

Powstaje jednak wtedy pytanie, czy ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki klasycznej? Równanie (4.51a) stwierdza, że prędkość pakietu (jego środka) jest równa średniemu pędowi podzielonemu przez masę cząstki. A więc lewa strona równania (4.51b) może być interpretowana jako $m \cdot d^2 \langle \vec{\mathbf{x}}(t) \rangle / dt^2$. Odpowiedź na postawione pytanie byłaby pozytywna, jeśli prawa strona (4.51b) byłaby równa klasycznej sile

$$\vec{\mathbf{F}}_{kl} = - \left. \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \right|_{\vec{\mathbf{x}} = \langle \vec{\mathbf{x}} \rangle} \tag{4.53}$$

a więc gradientowi energii potencjalnej wziętemu w centrum pakietu. Jednakże prawa strona równania (4.51b) jest równa średniej sile, uśrednionej po całym pakiecie. Na ogół zaś średnia siła

$$\langle \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \rangle = \int d^3 r \ \psi^*(\vec{\mathbf{x}}, t) \ \left[\nabla V(\vec{\mathbf{x}}) \right] \ \psi(\vec{\mathbf{x}}, t)$$

$$\neq \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \Big|_{\vec{\mathbf{x}} = \langle \vec{\mathbf{x}} \rangle},$$

$$(4.54)$$

bowiem inaczej mówiąc, średnia wartość funkcji na ogół nie jest równa wartości funkcji obliczonej dla średniej wartości jej argumentu. Wnioskujemy więc, że ściśle rzecz biorąc odpowiedź na postawione pytanie jest negatywna: w ogólnym przypadku ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki kwantowej, a **NIE** klasycznej.

Uzyskane wyniki pozwalają na dalszą, choć już przybliżoną dyskusję. W relacji (4.54) równość nie zachodzi. Jednakże możemy lewą część (4.54) zapisać w postaci

$$\langle \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \rangle = \int d^3 r |\psi(\vec{\mathbf{x}},t)|^2 \nabla V(\vec{\mathbf{x}}).$$
 (4.55)

Jeżeli więc funkcja $|\psi(\vec{\mathbf{x}},t)|^2$ jest ostro wypikowana w okolicach $\langle \vec{\mathbf{x}} \rangle$, tzn. $|\psi(\vec{\mathbf{x}},t)|^2$ szybko zmienia się w obszarze, gdzie $\nabla V(\vec{\mathbf{x}})$ jest wolnozmienny (innymi słowy, jeżeli w okolicach $\langle \vec{\mathbf{x}} \rangle$ wyrażenie grad $V(\vec{\mathbf{x}})$ jest praktycznie stałe), to możemy powyższą całkę przybliżyć wzorem

$$\langle \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \rangle \approx \nabla V(\vec{\mathbf{x}}) \Big|_{\vec{\mathbf{x}} = \langle \vec{\mathbf{x}} \rangle} \int d^3 r |\psi(\vec{\mathbf{x}}, t)|^2$$

$$= \operatorname{grad} V(\vec{\mathbf{x}}) \Big|_{\vec{\mathbf{x}} = \langle \vec{\mathbf{x}} \rangle},$$

$$(4.56)$$

ze względu na normowanie funkcji (pakietu) falowej.

W granicy makroskopowej (klasycznej) długość fali de Broglie'a λ_B , związanej z rozważaną cząstką, jest znacznie mniejsza niż odległości na jakich $V(\vec{\mathbf{x}})$ zmienia się w istotny sposób. Rozmiary pakietu falowego są zazwyczaj rzędu kilku λ_B , więc relacja (4.56) jest dobrym przybliżeniem. W takim przypadku ruch pakietu falowego jest w dobrym przybliżeniu klasyczny i odpowiada ruchowi cząstki klasycznej o masie m w polu o potencjale $V(\vec{\mathbf{x}})$.

 $\mathbf{64}$

Wynik ten jest bardzo ważny, bowiem pozwala wykazać, że równania mechaniki klasycznej wynikają z równania Schrödingera w określonej sytuacji granicznej, która jest dobrze spełniona dla zdecydowanej większości układów makroskopowych.

Rozdział 5

Zasada nieoznaczoności

5.1 Formalna zasada nieoznaczoności

5.1.1 Średnie i dyspersje. Pojęcia wstępne

Niech \hat{A} , \hat{B} oraz \hat{C} będą operatorami hermitowskimi (obserwablami $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$, $\hat{B} = \hat{B}^{\dagger}$, $\hat{C} = \hat{C}^{\dagger}$). Niech operatory te spełniają relację komutacyjną

$$\left[\hat{A}, \ \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C}.\tag{5.1}$$

Czynnik \hbar został po prawej stronie wprowadzony dla wygody. Natomiast jednostka urojona po prawej jest konieczna, ze względu na to, że komutator dwóch operatorów hermitowskich jest antyhermitowski (zmienia znak przy sprzężeniu), skoro zaś \hat{C} jest z założenia hermitowski, zgodność można zapewnić tylko poprzez ów dodatkowy czynnik *i*. Istotnie, z hermitowskości operatorów \hat{A} , \hat{B} oraz \hat{C} wynika

$$\begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix}^{\dagger} = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger} - \hat{A}^{\dagger}\hat{B}^{\dagger} = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B}$$
$$= -\begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} = -i\hbar\hat{C}^{\dagger} = (i\hbar\hat{C})^{\dagger}.$$
(5.2)

Wprowadzone operatory są obserwablami pewnego układu fizycznego opisanego funkcją falową ψ (którą przyjmujemy za znaną). W stanie tym wartości oczekiwane są dane przez elementy macierzowe

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \qquad \langle B \rangle = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle, \qquad (5.3)$$

które obliczamy zgodnie z zasadami omówionymi w rozdziale 3. W podobny sposób definiujemy dyspersję obserwabli. Dla obserwabli \hat{A} mamy (patrz (3.80))

$$\sigma^{2}(A) = \langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right)^{2} \rangle = \langle A^{2} \rangle - \langle A \rangle^{2}.$$
(5.4)

bowiem wartość oczekiwana $\langle A \rangle$ jest liczbą i komutuje z dowolnym operatorem. Dla obserwabli \hat{B} mamy oczywiście identyczne wyrażenia. Obie dyspersje, zgodnie z (3.89) są dodatnie

$$\sigma^2(A) \ge 0, \qquad \sigma^2(B) \ge 0. \tag{5.5}$$

Dla wygody dalszych rozważań wygodnie jest przedefiniować obserwable \hat{A} i \hat{B} :

$$\tilde{A} = \hat{A} - \langle A \rangle = \tilde{A}^{\dagger}, \qquad \tilde{B} = \hat{B} - \langle B \rangle = \tilde{B}^{\dagger}, \qquad (5.6)$$

które są także hermitowskie, bo wartości oczekiwane $\langle A \rangle$ i $\langle B \rangle$ są rzeczywiste. Obserwable A i \tilde{B} spełniają następujące lematy.

Lemat 5.1 Wartości oczekiwane operatorów \tilde{A} i \tilde{B} znikają

$$\langle \tilde{A} \rangle = \langle \tilde{B} \rangle = 0. \tag{5.7}$$

Dowód. Relacja ta w oczywisty sposób wynika z określeń (5.6) i (5.3). ■

Lemat 5.2 Dyspersje operatorów \tilde{A} i \tilde{B} są równe dyspersjom operatorów \hat{A} oraz \hat{B} .

$$\sigma^2(\tilde{A}) = \sigma^2(A), \qquad \sigma^2(\tilde{B}) = \sigma^2(B).$$
(5.8)

Dowód. Weźmy pod uwagę \hat{A} i \tilde{A} . Wprost z (5.6) mamy

$$\sigma^{2}(A) = \langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right)^{2} \rangle = \langle \tilde{A}^{2} \rangle.$$
(5.9)

Z relacji (5.7) wynika dalej

$$\sigma^{2}(A) = \langle \left(\tilde{A} - 0\right)^{2} \rangle = \langle \left(\tilde{A} - \langle \tilde{A} \rangle \right)^{2} \rangle = \sigma^{2}(\tilde{A}),$$
(5.10)

co należało wykazać. Dla operatorów \hat{B} i \tilde{B} dowód przebiega identycznie. \blacksquare

Lemat 5.3 Operatory \tilde{A} i \tilde{B} spełniają tę samą relację komutacyjną co operatory wyjściowe \hat{A} oraz \hat{B} , to jest

$$\begin{bmatrix} \tilde{A}, \ \tilde{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} = i\hbar\hat{C}.$$
(5.11)

Dowód. Z definicji (5.6) łatwo otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} \tilde{A}, \ \tilde{B} \end{bmatrix} = (\hat{A} - \langle A \rangle)(\hat{B} - \langle B \rangle) - (\hat{B} - \langle B \rangle)(\hat{A} - \langle A \rangle)$$

$$= \hat{A}\hat{B} - \hat{A}\langle B \rangle - \langle A \rangle\hat{B} + \langle A \rangle\langle B \rangle$$

$$-\hat{B}\hat{A} + \hat{B}\langle A \rangle + \langle B \rangle\hat{A} - \langle A \rangle\langle B \rangle.$$
(5.12)

Ponieważ $\langle A \rangle$ oraz $\langle B \rangle$ to liczby (rzeczywiste) więc komutują one z dowolnymi operatorami. Większość członów znosi się parami. Zostaje nam tylko

$$\left[\tilde{A}, \tilde{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C}.$$

$$(5.13)$$

zgodnie z przyjętym założeniem (5.1), co oczywiście kończy dowód lematu. ■

Wykażemy teraz twierdzenie kluczowe dla wyprowadzenia zasady nieoznaczoności.

Twierdzenie 5.1 Niech \hat{G} oznacza operator w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Operator \hat{G} może, ale nie musi być hermitowski. Wówczas, dla dowolnej funkcji falowej $\psi \in \mathcal{H}$ zachodzi nierówność

$$\langle \psi \,|\, \hat{G}^{\dagger} \,\hat{G} \,|\, \psi \,\rangle \geqslant 0. \tag{5.14}$$

Dowód. Z określenia operatora sprzężonego i sposobu w jaki on działa (por. (3.26)), mamy

$$\langle \psi | \hat{G}^{\dagger} \hat{G} | \psi \rangle = \langle \hat{G} \psi | \hat{G} \psi \rangle = \| \hat{G} \psi \|^2 \ge 0,$$
(5.15)

co wynika z podstawowych własności normy w przestrzeni wektorowej. Na zakończenie dowodu, zwróćmy uwagę, że równość w relacji (5.16) zachodzi tylko i tylko wtedy, gdy

$$\hat{G}\psi = 0, \tag{5.16}$$

co także wynika z własności normy. ■

66

6.03.2010

5.1.2 Zasada nieoznaczoności

Zasadę nieoznaczoności wyprowadzimy przy tych samych założeniach wstępnych, przy których dyskutowaliśmy dyspersje, nie będziemy więc ich powtarzać. Dla operatorów (obserwabli) \tilde{A} oraz \tilde{B} budujemy operatory pomocnicze

$$\hat{G} = \tilde{A} - ia\tilde{B}, \qquad \hat{G}^{\dagger} = \tilde{A} + ia\tilde{B}, \qquad a \in \mathbb{R},$$

$$(5.17)$$

gdzie *a* jest parametrem. Zauważmy, że tak zdefiniowany operator \hat{G} nie jest hermitowski. Na mocy twierdzenia (5.14) mamy natychniast (po podstawieniu (5.17)):

$$\langle \psi | \left(\tilde{A} + ia\tilde{B} \right) \left(\tilde{A} - ia\tilde{B} \right) | \psi \rangle \ge 0.$$
 (5.18)

przy czym równość zachodzi tylko wtedy, gdy

$$\hat{G}\psi = \left(\tilde{A} - ia\tilde{B}\right)\psi = 0.$$
(5.19)

Analizując dalej relację (5.18) utrzymujemy uporządkowanie operatorów (bo na ogół nie komutują) i korzystamy z liniowości tego wyrażenia. W ten sposób uzyskujemy

$$\langle \psi | \tilde{A}^2 | \psi \rangle - ia \langle \psi | (\tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A}) | \psi \rangle + a^2 \langle \psi | \tilde{B}^2 | \psi \rangle \ge 0.$$
(5.20)

Na podstawie lematu (5.8) rozpoznajemy dyspersje $\langle \psi | \tilde{A}^2 | \psi \rangle = \sigma^2(A)$ i analogicznie dla operatora \tilde{B}^2 . W drugim członie występuje komutator równy $i\hbar \hat{C}$, zatem

$$\sigma^2(A) + a^2 \sigma^2(B) + a\hbar \langle \hat{C} \rangle \ge 0.$$
(5.21)

Otrzymaliśmy więc trójmian kwadratowy parametru $a \in \mathbb{R}$. Jest on nieujemny i to dla dowolnych wartości parametru a. Jego wyróżnik musi więc być niedodatni, a to odpowiada warunkowi

$$\Delta = \hbar^2 \langle \hat{C} \rangle^2 - 4 \sigma^2(A) \sigma^2(B) \leqslant 0.$$
(5.22)

Powyższy warunek jest równoważny relacji

$$\sigma^2(A) \,\sigma^2(B) \geq \frac{\hbar^2}{4} \,\langle \hat{C} \,\rangle^2, \tag{5.23}$$

która stanowi treść formalnej zasady nieoznaczoności. Zasada ta stanowić będzie punkt wyjścia do dalszej dyskusji.

5.1.3 Warunki minimalizacji zasady nieoznaczoności

Zasada nieoznaczoności (5.23) będzie zminimalizowana, tzn. zachodzić będzie równość

$$\sigma^2(\hat{A}) \,\sigma^2(\hat{B}) = \frac{\hbar^2}{4} \,\langle \hat{C} \rangle^2, \tag{5.24}$$

jeżeli wyróżnik Δ w równaniu (5.22) jest zerem. Wówczas trójmian (5.21) ma jeden (podwójny) pierwiastek wynoszący

$$a = -\frac{\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})} \tag{5.25}$$

Ponadto, będzie mieć miejsce relacja (5.19). Wnioskujemy więc, że funkcja falowa ψ minimalizuje zasadę nieoznaczoności (zachodzi (5.24)), jeżeli spełnione jest równanie

$$\left(\tilde{A} - ia\tilde{B}\right)\psi = 0, \tag{5.26}$$

gdzie parametr *a* dany jest wzorem (5.25). Zwróćmy uwagę, że skoro zachodzi (5.24), to możemy równie dobrze wyrazić w (5.25) $\sigma^2(\hat{B})$ za pomocą $\sigma^2(\hat{A})$ i wobec tego możemy napisać

$$a = -\frac{\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})} = -\frac{\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2} \quad \frac{4\sigma^2(\hat{A})}{\hbar^2 \langle \hat{C} \rangle^2} = -\frac{2\sigma^2(\hat{A})}{\hbar \langle \hat{C} \rangle} \tag{5.27}$$

Dla wygody dalszych zastosowań rozpiszmy staranniej równanie (5.26), definiujące funkcję falową ψ , dla której następuje minimalizacja zasady nieoznaczoności. Używając określeń \tilde{A} i \tilde{B} w (5.26) mamy więc

$$\left(\hat{A} - \langle A \rangle\right)\psi = i a \left(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\right)\psi$$
(5.28)

Wykorzystując dalej (5.27) uzyskujemy

$$(\hat{A} - \langle A \rangle) \psi = -\frac{i\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})} (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi = -\frac{2i\sigma^2(\hat{A})}{\hbar \langle \hat{C} \rangle} (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi$$

$$(5.29)$$

Równania (5.28) i (5.29) są ściśle równoważne, pozwalają wyznaczyć stan $|\psi\rangle$, który minimalizuje zasadę nieoznaczoności. Dla układu fizycznego w stanie spełniającym któreś z tych równań zachodzi relacja (5.24), a więc zasada nieoznaczoności jest zminimalizowana. Przykłady obliczeń ilustrujących minimalizację zasady nieoznaczoności można znaleźć w Uzupełnieniach.

5.2 Dyskusja i pewne zastosowania

5.2.1 Ogólne sformułowanie

Uzyskana ogólna postać zasady nieoznaczoności może być sformułowana tak:

Dwie obserwable niekomutujące \hat{A} oraz \hat{B} nie mogą być jednocześnie określone (zmierzone) z dowolną dokładnością. Dyspersje pomiaru spełniają nierówność

$$\sigma^2(\hat{A}) \,\sigma^2(\hat{B}) \geq \frac{\hbar^2}{4} \,\langle \hat{C} \rangle^2, \tag{5.30}$$

gdzie $\hat{C}=\hat{C}^{\dagger}$ wynika z relacji komutacyjnej

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C}.$$
 (5.31)

Wniosek : Pomiar wielkości fizycznych (jednoczesny), których operatory komutują, jest możliwy z dowolną dokładnością, bowiem wtedy $\hat{C} = 0$.

Zasada nieoznaczoności (5.30) ma następujący sens. Przygotowujemy $N \gg 1$ identycznych egzemplarzy badanego układu fizycznego. Każdy z nich jest w stanie opisanym tą samą funkcją falową ψ . W N/2 układów dokonujemy pomiarów wielkości fizycznej \mathcal{A} (której odpowiada obserwabla \hat{A}). Otrzymujemy pewien rozkład rezultatów pomiarowych wokół wartości średniej $\langle A \rangle$. Rozkład ten ma szerokość scharakteryzowaną przez dyspersję $\sqrt{\sigma^2(A)}$. W pozostałych układach dokonujemy pomiaru wielkości \mathcal{B} (obserwabla \hat{B}). Otrzymujemy rozkład wokół $\langle B \rangle$ o szerokości $\sqrt{\sigma^2(B)}$. Niezależnie od dokładności aparatury pomiarowej (może być idealna) szerokości obu rozkładów spełniać muszą nierówność (5.30). Zasada nieoznaczoności jest prawem przyrody. Dyspersje wielkości fizycznych w niej występujące nie mają nic wspólnego z błędami pomiarowymi (aparaturowymi). Nieokreśloności wynikłe z zasady nieoznaczoności mają charakter zasadniczy. Idealny (bezbłędny) pomiar nie może przekroczyć ograniczeń wynikających z zasady nieoznaczoności.

Znaczenie zasady nieoznaczoności jest nie do przecenienia, a jej zastosowania są praktycznie nieograniczone. W tym rozdziale, z konieczności ograniczamy się do omówienia tylko kilku wybranych zastosowań. Inne można znaleźć w dalszych rozdziałach.

- W Uzupełnieniach omawiamy pakiet falowy, który minimalizuje zasadę nieoznaczoności.
- Przedstawiamy tam także dyskusję doświadczenia interferencyjnego na dwóch szczelinach. Na podstawie zasady nieoznaczoności wnioskujemy, że stwierdzenie przez którą szczelinę przeszła cząstka prowadzi do zniszczenia (rozmycia) obrazu interferencyjnego.
- W rozdziale 15 pokazujemy, że stabilność atomu (ograniczenie energii z dołu) wynika wprost z zasady nieoznaczoności.
- W rozdziale 27 *Uzupełnień* stosujemy zasadę nieoznaczoności do oszacowania stanu energii stanu podstawowego kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego.

5.2.2 Relacja nieoznaczoności położenie–pęd

Najczęściej spotykanym przykładem zastosowania zasady nieoznaczoności jest niewspółmierzalność współrzędnej i odpowiedniej składowej pędu. Weźmy pod uwagę składową x-ową położenia i pędu oraz spełnianą przez nie regułę komutacyjną (por. (3.97), (3.94) i (3.104c)

$$\hat{x}_j = x, \qquad \hat{p}_j = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \qquad [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.$$
(5.32)

Z relacji komutacyjnej oczywiście wynika $\hat{C} = \hat{\mathbf{1}}$. Ścisłe zastosowanie zasady nieoznaczoności (5.30) pozwala więc napisać

$$\sigma^2(x)\,\sigma^2(p_x) \geq \frac{\hbar^2}{4},\tag{5.33}$$

co odnosi się do minimalnych (uzyskanych za pomocą idealnej aparatury) dyspersji pomiarowych, np. dla położenia $\sigma^2(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$. Najczęściej, choć zupełnie nieściśle, pisze się

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \ge \frac{\hbar}{2},\tag{5.34}$$

mówiąc, że nieokreśloność położenia Δx i nieokreśloność (rozmycie) pędu Δp_x spełniają (5.34). Pamiętać jednak należy, że ścisły sens zasady nieoznaczoności przypisujemy relacji (5.33), natomiast wzór (5.34) jest jedynie intuicyjnym przybliżeniem.

Zwróćmy uwagę, że z zasady nieoznaczoności wynika, że nie istnieją takie stany (funkcje falowe) kwantowo-mechaniczne, w których jednocześnie znikają dyspersje położenia i pędu. Możliwe jest, że $\sigma^2(x) \to 0$, wówczas jednak musi być $\sigma^2(p_x) \to \infty$. Zyskując pełną informację o składowej x położenia cząstki, tracimy jednocześnie jakąkolwiek możliwość określenia x-owej składowej pędu. Rzecz jasna, może też być odwrotnie.

Warto w tym miejscu zdać sobie sprawę z rzędów wielkości. W tym celu zastosujemy zasadę nieoznaczoności (5.34) do pyłku kurzu o średnicy $d = 1 \ \mu m = 1 \cdot 10^{-6} \ m$ i masie $m \approx 10^{-15} \ kg$. Przyjmijmy, że pyłek porusza się z prędkością $v = 1 \ mm/s = 1 \cdot 10^{-3} \ m/s$. Pęd takiego pyłku wynosi więc $p = mv \approx 10^{-18} \ Js/m$. Jeżeli teraz położenie takiego pyłku określamy (mierzymy) z dokładnością do $0.01d = 10^{-8} \ m$, to kwantowo-mechaniczna niepewność określenia pędu jest rzędu

$$\Delta p \ge \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{6 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-8}} \approx 3 \cdot 10^{-26} \frac{Js}{m}.$$
 (5.35)

Widzimy więc, że relacja nieoznaczoności wprowadza względną nieokreśloność pędu o wartości rzędu $\Delta p/p\approx 10^{-8}$, co jest grubo poniżej możliwości pomiarowych.

Wnioskujemy zatem, że w odniesieniu do ciał makroskopowych o masach rzędu od $10^{-6} kg$ wzwyż, niepewność pędu (przy $\Delta x \approx 10^{-8}m$) prowadzi na ogół do jeszcze mniejszych względnych błędów. A więc w zagadnieniach fizyki makroskopowej relacja nieoznaczoności nie ma żadnego praktycznego znaczenia. Natomiast w mikroświecie (a więc w zagadnieniach mechaniki kwantowej) zasada nieoznaczoności ma znaczenie bardzo istotne.

5.2.3 Zastosowanie do atomu w modelu Bohra

Model atomu Bohra jest znany ze szkoły średniej, więc nie będziemy go tu omawiać, lecz po prostu zeń skorzystamy. W modelu tym, elektron krążący wokół protonu (atom wodoru) traktowany jest jako cząstka klasyczna poruszająca się po orbicie kołowej. Podany przez Bohra warunek kwantowania określa moment pędu elektronu, a więc wiąże pęd elektronu i promień jego orbity

$$L = rp = n\hbar, \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$
 (5.36)

Żeby móc sensownie mówić o elektronie jako cząstce posiadającej dobrze określoną trajektorię (a więc w terminach fizyki klasycznej) względne niepewności położenia (mierzonego wzdłuż orbity) i pędu powinny być małe, tzn.

$$\Delta x \ll r, \qquad \Delta p \ll p. \tag{5.37}$$

Oczywiście, obie powyższe nierówności oznaczają, że

$$\frac{\Delta x \, \Delta p}{r \, p} \ll 1. \tag{5.38}$$

Z drugiej strony, relacja nieoznaczoności narzuca ograniczenie na iloczyn niepewności położenia i pędu. Ponieważ interesują nas tu oszacowania rzędów wielkości, więc zastosujemy zasadę nieoznaczoności w jej intuicyjnej postaci (5.34): $\Delta x \Delta p \ge \hbar$ (pominiemy czynnik $\frac{1}{2}$, bo on i tak nie zmienia oszacowań). Wobec tego, powyższą nierówność możemy zapisać jako

$$1 \gg \frac{\Delta x \,\Delta p}{r \,p} \ge \frac{\hbar}{r \,p}.\tag{5.39}$$

Wyrażając iloczyn $rp\,$ za pomocą warunku kwantowania (5.36) otrzymujemy

$$1 \gg \frac{\Delta x \,\Delta p}{r \,p} \ge \frac{1}{n}, \qquad \Longrightarrow \qquad 1 \gg \frac{1}{n}, \qquad \Longrightarrow \qquad n \gg 1.$$
 (5.40)

Widzimy więc, że uzyskany warunek może być spełniony co najwyżej dla dużych wartości liczby kwantowej n. Model atomu Bohra dla n małych prowadzi do sprzeczności z zasadą nieoznaczoności. Wystarcza to do jego odrzucenia. Zasada nieoznaczoności sprawia, że model oparty na pojęciu (klasycznym) trajektorii musi zostać odrzucony. Warto jednak zauważyć, że dla dużych n (tzw. atomy Rydbergowskie) analogie klasyczne mogą być pożyteczne. Innymi słowy możemy stwierdzić, że elektrony wzbudzone do stanów kwantowych o dużej wartości liczby kwantowej n zachowują się podobnie do cząstek klasycznych. Analogia ta ma jednak jakościowy charakter i w związku z tym, przy praktycznych obliczeniach, lepiej posługiwać się mechaniką kwantową.

5.3 Zasada nieoznaczoności energia – czas

Przypomnijmy, że dla dwóch obserwabli \hat{A} oraz \hat{B} spełniających relację komutacyjną (5.1) obowiązuje, relacja (5.23), to jest zasada nieoznaczoności

$$\sigma^{2}(A) \sigma^{2}(B) \geq \frac{\hbar^{2}}{4} \left| \langle \hat{C} \rangle \right|^{2}.$$
(5.41)

Operator Hamiltona jest operatorem energii. Weźmy więc $\hat{B} = \hat{H}$. Dyspersja hamiltonianu odpowiada dyspersji energii, więc zamiast (5.41), możemy teraz napisać

$$\sigma^{2}(A) \sigma^{2}(E) \geq \frac{\hbar^{2}}{4} \left| \left\langle \frac{1}{i\hbar} \left[\hat{A}, \hat{H} \right] \right\rangle \right|^{2}, \qquad (5.42)$$

gdzie jawnie wpisaliśmy komutator. Załóżmy dalej, że obserwabla \hat{A} nie zależy jawnie od czasu, a więc $\partial \hat{A}/\partial t = 0$. Wobec tego, na mocy formuły (4.40), wartość oczekiwaną komutatora występującego we wzorze (5.42) możemy zastąpić przez pochodną czasową wartości oczekiwanej obserwabli \hat{A} . W ten sposób otrzymujemy

$$\sigma^{2}(A) \sigma^{2}(E) \geq \frac{\hbar^{2}}{4} \left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|^{2}, \qquad (5.43)$$

co oczywiście prowadzi do wniosku, że

$$\frac{\sigma^2(A)}{\left|\frac{d\langle A\rangle}{dt}\right|^2} \sigma^2(E) \ge \frac{\hbar^2}{4}.$$
(5.44)

Konieczne jest teraz omówienie sensu ułamka stojącego po lewej stronie powyższego wyrażenia. Dyspersja $\sigma^2(A) = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ opisuje odchylenie (średniokwadratowe) wartości obserwabli \hat{A} od wartości oczekiwanej $\langle A \rangle$ (średniej). Natomiast pochodna $d\langle A \rangle/dt$ mówi, nam jakie jest tempo zmian (w czasie) wartości oczekiwanej. Jeżeli przez ΔA oznaczymy charakterystyczne dla obserwabli \hat{A} odchylenie, zachodzące w ciągu czasu τ_A , wówczas możemy oszacować

$$\sigma^2(A) \approx (\Delta A)^2, \quad \text{oraz} \quad \frac{d\langle A \rangle}{dt} \approx \frac{\Delta A}{\tau_A}.$$
(5.45)

Oszacowania te pozwalają zapisać ułamek z (5.44) w postaci

$$\frac{\sigma^2(A)}{\left|\frac{d\langle A\rangle}{dt}\right|^2} \approx \frac{(\Delta A)^2}{\left(\frac{\Delta A}{\tau_A}\right)^2} = \tau_A^2.$$
(5.46)

Czas τ_A możemy interpretować jako charakterystyczny czas trwania typowych fluktuacji (zmian w czasie) obserwabli \hat{A} . Innymi słowy, czas τ_A jest to czas potrzebny na to, aby zmiany wartości $\langle A \rangle$ wynikłe z ewolucji czasowej były porównywalne z typowym odchyleniem określonym przez $\sqrt{\sigma^2(A)}$. Wykorzystując (5.46) w relacji (5.44), piszemy

$$\tau_A \cdot \sigma(E) \ge \frac{\hbar}{2},$$
(5.47)

co nazwiemy relacją nieoznaczoności energia–czas. Podejście takie jest nieodzowne, bowiem nie istnieje wielkość, którą moglibyśmy nazwać operatorem czasu. Zazwyczaj, relację tę zapisuje się nieco prościej, a mianowicie

$$\Delta t \cdot \Delta E \ge \hbar. \tag{5.48}$$

Wynik ten możemy interpretować tak: jeśli w układzie fizycznym zachodzą pewne zmiany mające charakterystyczny czas trwania Δt , to towarzyszące tym efektom zmiany energii są określone z dokładnością ΔE tak, aby spełnione były powyższe relacje. Na przykład, z doświadczenia wiadomo, że elektron w atomie przebywa w stanie wzbudzonym przez pewien skończony czas Δt (tzw. czas życia stanu wzbudzonego), a następnie przechodzi do stanu podstawowego emitując jednocześnie foton – kwant pola elektromagnetycznego. Z relacji nieoznaczoności (5.48) wynika, że energia fotonu jest określona z dokładnością do $\Delta E = \hbar/\Delta t$. Możemy więc powiedzieć, że stan wzbudzony elektronu w atomie ma pewne rozmycie ΔE energii.

Jeżeli konserwatywny układ fizyczny znajduje się w stanie własnym hamiltonianu, to jak wiemy, jego energia jest stała w czasie, co odpowiada nieokreśloności (rozmyciu) energii $\Delta E = 0$. Zasada nieoznaczoności (5.48) wymaga wówczas aby $\Delta t \rightarrow \infty$, co oznacza, że układ taki przebywa w danym stanie dowolnie długo. Jest to dodatkowe uzasadnienie nazwy "stan stacjonarny". Oczywiście obecność oddziaływań zewnętrznych może spowodować, że stan układu będzie ulegać zmianom. Wpływ oddziaływań (zaburzeń) zewnętrznych dyskutować będziemy w dalszych rozdziałach.

Rozdział 6

Ważny przykład – oscylator harmoniczny

6.1 Wprowadzenie

Klasyczny, jednowymiarowy oscylator harmoniczny odpowiada potencjałowi (energii potencjalnej):

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2.$$
(6.1)

Potencjał ten określa siłę działającą na oscylator

$$F_x = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx,\tag{6.2}$$

zgodną z prawem Hooke'a. Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że wiele potencjałów mających minimum, można w okolicach tego minimum przybliżyć potencjałem typu oscylatora. Jeżeli potencjał $\phi(x)$ ma minimum w punkcie x_0 , to można go w otoczeniu tego punktu rozwinąć w szereg Taylora

$$\phi(x) = \phi(x_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 \phi(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} \cdot (x-x_0)^2 + \dots$$
(6.3)

W rozwinięciu tym nie ma pierwszej pochodnej, bo z założenia potencjał $\phi(x)$ ma w x_0 minimum, więc $\phi'(x)|_{x=x_0} = 0$, zaś druga pochodna $\phi''(x)|_{x=x_0} > 0$. Dokonując zamiany zmiennych $y = x - x_0$, przeskalowując energie tak aby było $\phi(x_0) = 0$, oraz kładąc $\phi''(x)|_{x=x_0} = \frac{1}{2}k$ sprowadzamy problem (w przybliżeniu) do potencjału kwadratowego. Jest to jeden z powodów, dla których oscylator harmoniczny jest rzeczywiście ważnym przykładem.

Równanie ruchu oscylatora (newtonowskie) ma postać

$$m\ddot{x} + kx = 0,\tag{6.4}$$

które można też zapisać w postaci

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0,$$
 gdzie $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. (6.5)

Nietrudno jest też skonstruować klasyczny hamiltonian oscylatora:

$$\mathcal{H}_{kl} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{6.6}$$

Klasyczny oscylator (co łatwo pokazać) ma energię całkowitą niezależną od czasu (stałą ruchu), bowiem czas jest zmienną cykliczną (nie występuje jawnie w hamiltonianie (6.6)). Ponadto klasyczny ruch oscylatora jest przestrzennie ograniczony

$$x \in (-A, A),$$
 gdzie A – amplituda. (6.7)

6.2 Stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora harmonicznego

W poprzednich rozdziałach stwierdziliśmy, że rozwiązanie równania Schrödingera w gruncie rzeczy sprowadza się do znalezienia rozwiązań tzw. stacjonarnego równania Schrödingera, czyli do zagadnienia własnego dla hamiltonianu rozważanego układu fizycznego. Operator Hamiltona dla kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego skonstruujemy za pomocą zasady odpowiedniości. Bierzemy hamiltonian klasyczny (6.6), w którym pęd i współrzędne zastępujemy operatorami położenia i pędu. Otrzymujemy więc operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2, \qquad (6.8)$$

bowiem $\hat{p} = -(i\hbar)d/dx$, (mamy tu przypadek jednowymiarowy), zaś działanie operatora położenia \hat{x} polega na mnożeniu funkcji falowej przez odpowiednią funkcję. Wobec tego stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi(x) = E\psi(x).$$
(6.9)

Ponieważ ograniczamy się do jednego wymiaru, więc funkcja falowa (w problemie stacjonarnym) zależy jedynie od współrzędnej x.

Uwaga. Na gruncie kwantowo–mechanicznym nie ma *a priori* żadnego powodu ograniczać obszar zmienności współrzędnej x. A więc mamy $x \in \mathbb{R}$.

Równanie (6.9) jest równanie różniczkowym, można więc odwołać się do teorii równań różniczkowych i dokonać ogólnej dyskusji hamiltonianu (6.8) i rozwiązań zagadnienia własnego (6.9). Nie będziemy jednak tego robić. Poprzestaniemy na stwierdzeniu dwóch faktów.

- Wartości własne energii są dodatnie, co wynika także z analogii klasycznej. Wynik ten otrzymamy zresztą jako rezultat bezpośrednich obliczeń.
- Funkcje własne hamiltonianu (6.8) mają określoną parzystość, tzn. funkcje własne są albo parzyste albo nieparzyste. Zbiór funkcji własnych rozpada się na dwie klasy. Fakt ten jest konsekwencją parzystości potencjału $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Ta własność równania Schrödingera omawiana jest w Uzupełnieniach.

Rozwiązanie zagadnienia własnego (6.9) podzielimy na etapy. Szukamy rozwiązań następującego równania różniczkowego,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2\right)\psi(x) = 0, \qquad (6.10)$$

które w oczywisty sposób wynika z (6.9). Funkcje falowe spełniające to równanie muszą spełniać warunki fizyczne, jakim jest na przykład żądanie aby funkcje te były normowalne w kwadracie (interpretacja probabilistyczna).

6.2.1 Zamiana zmiennych

Dyskutując różne zagadnienia fizyczne wielokrotnie potrzebujemy określenia, czy dana wielkość fizyczna jest duża czy mała. Aby móc coś takiego stwierdzić musimy mieć odpowiednią skalę porównawczą. Stwierdzenie, że masa atomu jest mała nie bardzo ma sens, bowiem jest ona rzeczywiście mała w porównania z pyłkiem kurzu, lecz duża w porównaniu z masą elektronu. Ewidentnie potrzebujemy skali porównawczej. Jednym ze sposobów jest znalezienie skal, naturalnych

 $\mathbf{74}$

dla danego problemu fizycznego. Omówimy to na przykładzie skali długości naturalnej dla kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego opisywanego równaniem Schrödingera (6.9) lub (6.10). Oscylator jest scharakteryzowany trzema parametrami: m, ω i \hbar (mechanika kwantowa!). Z tych trzech parametrów konstruujemy wielkość o wymiarze długości. Musimy więc mieć

$$[dlug.] = m^a \omega^b \hbar^c, \tag{6.11}$$

gdzie wykładnik
i $a,\,b$ icsą liczbami rzeczywistymi. Ponieważ

$$[m] = kg, \qquad [\omega] = \frac{1}{s}, \qquad [\hbar] = J \cdot s = \frac{kg \cdot m^2}{s}$$
(6.12)

więc warunek (6.12) sprowadza się do

$$[dlug.] = \mathrm{kg}^{a} \left(\frac{1}{\mathrm{s}}\right)^{b} \left(\frac{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{2}}{\mathrm{s}}\right)^{c} = (\mathrm{kg})^{a+c} \mathrm{m}^{2c} \mathrm{s}^{-b-c}.$$
(6.13)

Żądamy zgodności wymiarów, skąd wynika układ równań na wykładniki

$$a + c = 0, \qquad -b - c = 0 \qquad 2c = 1.$$
 (6.14)

Stąd zaś mamy od razu $c = \frac{1}{2}$, $a = -\frac{1}{2}$ i $b = -\frac{1}{2}$. Wracając do równania (6.11) otrzymujemy

$$[dlug.] = m^{-1/2} \omega^{-1/2b} \hbar^{1/2} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$
(6.15)

Jest to właśnie poszukiwana naturalna "jednostka" długości charakteryzująca kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny.

Wprowadzamy nową, bezwymiarową zmienną

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \tag{6.16}$$

Wynikają stąd dwie korzyści. Po pierwsze, teorie matematyczne (a więc i teoria równań różniczkowych) dotyczą zmiennych bezwymiarowych. Po drugie, nabierają teraz sensu stwierdzenia typu $\xi \gg 1$, co oznacza, że odpowiednia współrzędna x przyjmuje wartości znacznie większe niż naturalna jednostka (6.15).

Szukamy rozwiązania w funkcji nowej zmiennej. Z definicji (6.16) wynikają relacje

$$\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx}\frac{d}{d\xi} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{d}{d\xi}, \qquad (6.17a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx}\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx}\frac{d}{d\xi}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{d}{d\xi}\right) = \frac{m\omega}{\hbar}\frac{d^2}{d\xi^2}.$$
(6.17b)

Posługując się powyższymi relacjami w równaniu (6.10) i skracając pojawiający się czynnik $m\omega/\hbar$, otrzymujemy równanie w zmiennej ξ

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\mathcal{E} - \xi^2\right)\psi(\xi) = 0, \qquad (6.18)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie dla energii przeskalowanej do wielkości bezwymiarowej

$$\mathcal{E} = \frac{2E}{\hbar\omega}.\tag{6.19}$$

$$\psi(x) = \psi(\xi) = \psi\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right),$$
(6.20)

o czym należy pamiętać, bowiem zmierzamy do konstrukcji funkcji falowych jako funkcji współrzędnej $\boldsymbol{x}.$

6.2.2 Zachowanie asymptotyczne

Funkcje falowe, będące rozwiązaniami równania Schrödingera muszą być całkowalne w kwadracie, oczekujemy więc, że dla dużych bezwzględnych wartości argumentu powinny zbiegać do zera. Aby to zbadać rozważymy równanie (6.18) dla dużych wartości zmiennej, tzn. dla takich, że ($\xi \gg \mathcal{E}$), gdy wartość własna \mathcal{E} w równaniu (6.18) jest zaniedbywalna. Wobec tego, w przybliżeniu, mamy równanie

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2\psi(\xi) \approx 0.$$
(6.21)

Łatwo jest zgadnąć przybliżone rozwiązanie tego równania. Mianowicie

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(\pm \frac{1}{2}\xi^2\right),$$
(6.22)

jest takim rozwiązaniem. Istotnie, przez proste różniczkowanie mamy

$$\frac{d\psi(\xi)}{d\xi} = \pm \xi \psi(\xi), \qquad \frac{d^2 \psi(\xi)}{d\xi^2} = \pm \psi(\xi) + \xi^2 \psi(\xi).$$
(6.23)

Dla dużych ξ pierwszy człon w drugiej pochodnej jest zaniedbywalny w porównaniu z drugim. Funkcja (6.22) spełnia więc w przybliżeniu asymptotyczne równanie (6.21). Funkcja falowa musi być normowalna. Wobec tego, matematycznie dopuszczalne rozwiązanie $\exp(+\xi^2/2)$, jest fizycznie nie do przyjęcia. A zatem, jako przybliżone rozwiązanie dla dużych ξ przyjmujemy

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right),$$
(6.24)

które można unormować.

Funkcja (6.24) jest rozwiązaniem przybliżonym, zadowalającym dla dużych ξ . Potrzebujemy rozwiązania ścisłego. Postulujemy więc rozwiązanie równania (6.18) w postaci

$$\psi(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi), \qquad (6.25)$$

gdzie $f(\xi)$ jest funkcją, którą trzeba znaleźć. Zanim przystąpimy do poszukiwania $f(\xi)$, poczynimy na jej temat pewne uwagi. Funkcja falowa musi być normowalna, a więc funkcja $f(\xi)$ musi być taka, aby

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left| \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi) \right|^2 < \infty.$$
(6.26)

(Skoro funkcja falowa $\psi(x)$ ma być normowalna, to to samo dotyczy normowalności w zmiennej ξ , bowiem obie zmienne są wzajemnie proporcjonalne.) Wnioskujemy więc, że funkcja $f(\xi)$ musi

być "przyzwoita". Wiadomo, że funkcja $\exp(-\xi^2/2)$ wygasza dla dostatecznie dużych ξ dowolny wielomian. Można by więc z góry żądać, aby $f(\xi)$ była wielomianem. Wykażemy dalej, że tak jest istotnie, bez żadnych założeń wstępnych.

Zauważmy jeszcze, że może się wydawać, iż matematycznie poprawne rozwiązanie asymptotyczne $\exp(+\frac{1}{2}\xi^2)$ zostało odrzucone. Jak się okaże, wcale ono nie "znikło". Rzeczywiście definitywne ograniczenie się do rozwiązań należących do klasy funkcji normowalnych nastąpi później. Postulat (6.25) traktujemy więc jako pomocniczy.

6.2.3 Równanie dla funkcji $f(\xi)$

Funkcja (6.25) ma ściśle spełniać równanie (6.18). Podstawiamy więc (6.25) do (6.18). Różniczkując, otrzymujemy (prim oznacza pochodną względem argumentu)

$$\psi'(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \left[-\xi f(\xi) + f'(\xi)\right],$$
(6.27a)

$$\psi''(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \left[\xi^2 f(\xi) - f(\xi) - 2\xi f'(\xi) + f''(\xi)\right].$$
(6.27b)

Po podstawieniu obliczonych pochodnych do równania (6.18), uproszczeniu wspólnego czynnika wykładniczego i elementarnym skróceniu, otrzymujemy

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + (\mathcal{E} - 1)f(\xi) = 0, \qquad (6.28)$$

które stanowi poszukiwane równanie dla nieznanej funkcji $f(\xi)$.

Odnotujmy jeszcze, że "wyjściowa" funkcja falowa $\psi(x)$, wyrażona w zmiennej ξ za pomocą wzoru (6.20), przyjmuje teraz postać

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) f\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right).$$
(6.29)

Dalsze kroki rozwiązania można przeprowadzić na różne sposoby. Przedstawimy tutaj jeden z nich. Drugi sposób znaleźć można w Uzupełnieniach.

6.3 Rozwiązanie via konfluentna funkcja hipergeometryczna

6.3.1 Konfluentne równanie hipergeometryczne. Rozwiązanie

Dalej analizując równanie (6.28) wprowadzimy jeszcze jedną zmienną pomocniczą

$$y = \xi^2 \implies \frac{d}{d\xi} = \frac{dy}{d\xi} \frac{d}{dy} = 2\xi \frac{d}{dy}.$$
 (6.30)

Dla drugiej pochodnej analogicznie otrzymujemy

$$\frac{d^2}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \frac{d}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(2\xi \frac{d}{dy} \right) = 2\xi \frac{d}{d\xi} \frac{d}{dy} + 2\frac{d}{dy} \\
= 2\xi \frac{dy}{d\xi} \frac{d^2}{dy^2} + 2\frac{d}{dy} = 4\xi^2 \frac{d^2}{dy^2} + 2\frac{d}{dy} = 4y \frac{d^2}{dy^2} + 2\frac{d}{dy}.$$
(6.31)

Po dokonaniu takiej zamiany zmiennych równanie (6.28) przybiera postać

$$\left(4y \frac{d^2}{dy^2} + 2\frac{d}{dy}\right) f(y) - 2\xi \cdot 2\xi \frac{d}{dy} f(y) + (\mathcal{E} - 1) f(y) = 0.$$
(6.32)

77

Uporządkowanie tego równania prowadzi do

$$y \frac{d^2}{dy^2} f(y) + \left(\frac{1}{2} - y\right) \frac{d}{dy} f(y) + \frac{(\mathcal{E} - 1)}{4} f(y) = 0, \qquad (6.33)$$

które ma dokładnie postać konfluentnego równania hipergeometrycznego

$$z \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + (c-z) \frac{du(z)}{dz} - au(z) = 0, \qquad (6.34)$$

Podstawowe własności tego równania omówione są w *Dodatkach matematycznych*, a więc nie ma potrzeby ich tu powtarzać. Dla skrócenia notacji, oznaczymy konfluentną funkcję hipergeometryczną jako

$$\Phi(a,c,z) \equiv {}_{1}F_{1}(a,c,z).$$
(6.35)

Porównując równanie (6.33) z ogólnym równaniem stwierdzamy, że parametry naszego równania hipergeometrycznego są następujące

$$a = -\frac{\mathcal{E}-1}{4} = \frac{1-\mathcal{E}}{4}, \qquad c = \frac{1}{2}, \quad (\text{niecałkowite}).$$
 (6.36)

Możemy więc, korzystając z ogólnych wzorów, zapisać rozwiązania równania (6.33) za pomocą funkcji Φ . Zauważmy przy tym, że

$$1-c = \frac{1}{2}, \qquad a-c+1 = -\frac{\mathcal{E}}{4} + \frac{3}{4}$$
 (6.37)

A zatem ogólne rozwiązanie równania (6.33) dla f(y) to kombinacja liniowa

$$f(y) = C \Phi\left(\frac{1-\mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, y\right) + D y^{1/2} \Phi\left(\frac{3-\mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, y\right),$$
(6.38)

gdzie C i D stanowią stałe dowolne (na razie nieokreślone). Oczywiście uzyskane wyniki wymagają dalszej dyskusji o bardziej fizycznym charakterze (a także normowania).

6.3.2 Dyskusja rozwiązań

Wracając w ogólnym rozwiązaniu (6.38) do zmiennej ξ mamy więc

$$f(\xi) = C \Phi\left(\frac{1-\mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, \xi^2\right) + D \xi \Phi\left(\frac{3-\mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, \xi^2\right).$$
(6.39)

Zwróćmy od razu uwagę, że skoro funkcja $\Phi(a, c, z)$ jest określona za pomocą rozwinięcia w szereg, to pierwszy składnik w (6.39) (proporcjonalny do C) jest funkcją parzystą argumentu ξ , zaś drugi (proporcjonalny do D) jest funkcją nieparzystą. Przypominamy, że szukamy funkcji falowej w postaci $\psi(x) = \exp(-\xi^2/2)f(\xi)$, gdzie $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar} x$.

Asymptotyczne własności konfluentnej funkcji hipergeometrycznej sprawiają, że rozwiązania dla $|\xi| \rightarrow \infty$ zachowują się (z dokładnością do stałej) jak

$$f(\xi) \xrightarrow[|\xi| \to \infty]{} \exp\left(\xi^2\right) \left(\xi^2\right)^{a-c}, \tag{6.40}$$

przy czym w pierwszym członie $a = (1-\mathcal{E})/4$ oraz c = 1/2, natomiast w drugim $a = (3-\mathcal{E})/4$ oraz c = 3/2. Ponieważ funkcją falową otrzymujemy mnożąc $f(\xi)$ przez $\exp(-\xi^2/2)$, więc widzimy, że otrzymane funkcje są nienormowalne, bowiem znów pojawia się asymptotyczne (duże $|\xi|$) rozwiązanie postaci $\exp(+\frac{1}{2}\xi^2)$. Uniknięcie tej trudności jest możliwe tylko wtedy, gdy szeregi przedstawiające funkcję Φ urywają się, a więc redukują się do wielomianów, co zachodzi wtedy, gdy pierwszy parametr funkcji Φ jest ujemną liczbą całkowitą.

Potencjał oscylatora jest funkcją parzystą, a więc funkcje własne hamiltonianu tworzą dwie klasy: funkcji parzystych i nieparzystych. Rozważymy więc dwa oddzielne przypadki.

 $\mathbf{78}$

Rozwiązania parzyste

Rozwiązania parzyste "siedzą" w pierwszych członie funkcji (6.39). Przyjmiemy więc $C\neq 0$ orazD=0,i wówczas mamy

$$f(\xi) = C \Phi\left(\frac{1-\mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, \xi^2\right).$$
 (6.41)

Szereg się urywa, jeżeli spełniony jest warunek

$$\frac{1-\mathcal{E}}{4} = -n, \qquad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$
(6.42)

Wobec tego oczywiście mamy $\mathcal{E} = 4n + 1$. Według oznaczenia (6.19) otrzymujemy

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 4n+1 \qquad \Longrightarrow \qquad E = \hbar\omega\left(2n+\frac{1}{2}\right),\tag{6.43}$$

co oczywiście stanowi warunek kwantowania energii.

Rozwiązania nieparzyste

Rozwiązanie nieparzyste to drugi składnik w (6.39). Przyjmiemy tera
zC=0oraz $D\neq 0.$ W tym przypadku mamy

$$f(\xi) = D \xi \Phi\left(\frac{3-\mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, \xi^2\right).$$
(6.44)

I teraz szereg się urywa, jeżeli spełniony jest warunek

$$\frac{3-\mathcal{E}}{4} = -n, \qquad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$
(6.45)

Tym razem więc mamy $\mathcal{E} = 4n + 3$. Ponownie w/g oznaczeń (6.19) dostajemy

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 4n+3 \qquad \Longrightarrow \qquad E = \hbar\omega \left(2n+1+\frac{1}{2}\right), \tag{6.46}$$

co oczywiście stanowi drugi warunek kwantowania energii.

Podsumowanie

Podsumowując możemy stwierdzić, że uzyskaliśmy rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera (zagadnienia własnego dla energii) dla oscylatora harmonicznego

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) f(\xi) \quad \text{gdzie} \quad \xi = x \cdot \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$
(6.47)

Funkcje falowe i energia dla rozwiązań parzystych

$$\psi_N(x) = \psi_{2n}(x) = C \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \Phi\left(-n, \frac{3}{2}, \xi^2\right),$$
 (6.48a)

$$E_N = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right), \quad N = 2n, \ (n = 1, 2, \ldots).$$
 (6.48b)

Funkcje falowe i energia dla rozwiązań nieparzystych

$$\psi_N(x) = \psi_{2n+1}(x) = D\xi \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \Phi\left(-n, \frac{1}{2}, \xi^2\right),$$
 (6.49a)

$$E_N = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right), \quad N = 2n + 1, \ (n = 1, 2, \ldots).$$
 (6.49b)

Wielomiany Hermite

Występujące tu konfluentne funkcje hipergeometryczne można powiązać z wielomianami Hermite'a

$$\Phi(-n, \frac{1}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n)!} H_{2n}(z), \qquad (6.50a)$$

$$2 z \Phi(-n, \frac{3}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n+1)!} H_{2n+1}(z).$$
(6.50b)

Włączając współczynniki liczbowe do stałych normalizacyjnych (które obliczymy później) możemy rozwiązania parzyste i nieparzyste zapisać odpowiednio w postaci

$$\psi_{2n}(x) = N_{2n} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{2n}(\xi),$$

$$E_{2n} = \hbar\omega\left(2n + \frac{1}{2}\right),$$
(6.51a)

$$\psi_{2n+1}(x) = N_{2n+1} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{2n+1}(\xi),$$

$$E_{2n+1} = \hbar\omega \left(2n+1+\frac{1}{2}\right)$$
(6.51b)

Oczywiście rozwiązania te możemy połączyć, kładąck=2ndla rozwiązań parzystych ik=2n+1dla nieparzystych. Mamy wtedy

$$\psi_k(x) = N_k \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_k(\xi), \tag{6.52a}$$

$$E_k = \hbar\omega \left(k + \frac{1}{2}\right) \tag{6.52b}$$

gdzie $k = 1, 2, \ldots$, a także $\xi = x \sqrt{m\omega/\hbar}$. Zwróćmy uwagę, że zbiór wartości własnych energii tworzy "drabinkę" równoodległych poziomów, a odległości pomiędzy nimi są równe $\hbar\omega$. Nieprzypadkowo więc iloczyn $\hbar\omega$ stanowi naturalną jednostkę energii oscylatora.

Oczywiście rezultaty uzyskane tu, są w pełni zgodne z wynikami otrzymanymi w Uzupełnieniach za pomocą zupełnie innych metod rachunkowych.

6.3.3 Wielomiany Hermite'a. Funkcje własne

Hipergeometryczna funkcja konfluentna, choć pożyteczna w obliczeniach, mniej przemawia do wyobraźni niż wielomiany Hermite'a. Dlatego też w dalszej dyskusji konsekwentnie posługujemy się tymi wielomianami. Najważniejsze własności wielomianów Hermite'a są przedstawione w *Dodatkach matematycznych*. Podamy tu tylko kilka faktów, z których będziemy korzystać.

Wielomiany Hermite'a spełniają (dla $n \ge 1$) relacje rekurencyjne

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x), (6.53a)$$

$$\frac{d}{dx}H_n(x) = 2nH_{n-1}(x).$$
(6.53b)

Spełniają także następującą relację ortogonalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = 2^n n! \sqrt{\pi} \,\delta_{nm}.$$
(6.54)

Nietrudno jest też sprawdzić, że wielomiany Hermite'a spełniają równanie różniczkowe

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + 2nf(\xi) = 0, \qquad \text{dla} \quad f(x) = H_n(x).$$
(6.55)

Równanie to jest formalnie identyczne z naszym równaniem (6.28), w którym zamiast parametru $(\mathcal{E} - 1)$ położyć trzeba 2*n* (*n* całkowite), zgodnie z warunkiem (6.52b). Moglibyśmy od razu żądać, aby rozwiązaniem równania (6.28) były wielomiany. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy $(\mathcal{E} - 1) = 2n$. A więc moglibyśmy w ten sposób otrzymać zarówno poszukiwane funkcje falowe $\psi_n(\xi)$, jak i warunek kwantowania. Postępowanie takie jest jednak mało eleganckie. O funkcji $f(\xi)$ spełniającej równanie (6.28) wiemy, że musi spełniać warunek normowalności (6.26), z czego nie wynika jednoznacznie, że $f(\xi)$ jest wielomianem.

Normowanie funkcji falowych

Funkcje falowe (6.52a) w zmiennej x mają postać

$$\psi(x) = \psi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right).$$
 (6.56)

Pozostaje określić stałą ${\cal N}_n,$ którą wyznaczymy z warunku normowania

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x)|^2 \,. \tag{6.57}$$

Przypominamy, że całkowanie odbywa się po całej przestrzeni, nie ma tu bowiem żadnych ograniczeń na zmienną x. Wstawiamy więc funkcję falową (6.56) do warunku (6.57) i musimy obliczyć całkę

$$1 = |N_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right) \, H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \, H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \tag{6.58}$$

Wprowadzamy nową zmienną całkowania $y = x\sqrt{m\omega/\hbar}$. Zatem z (6.58) mamy

$$1 = |N_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2} \ H_n(y) \ H_n(y).$$
(6.59)

Całka po prawej, to nic innego niż całka ortogonalizacyjna wielomianów Hermite'a (6.54), wobec tego otrzymujemy

$$1 = |N_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cdot 2^n n! \sqrt{\pi}, \qquad \Longrightarrow \qquad |N_n|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{2^n n!}. \tag{6.60}$$

Wybierając fazę równą zeru, otrzymujemy finalnie

$$N_n = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right]^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}.$$
(6.61)

6.3.4 Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora

Hamiltonian (6.8) jednowymiarowego kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego ma następujące funkcje własne

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right).$$
(6.62)

Funkcje te odpowiadają energiom

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right),\tag{6.63}$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \ldots$ Przypomnijmy, że kwantowanie energii jest warunkiem otrzymania normowalnych, a więc fizycznie akceptowalnych, rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera. Kwantowanie energii jest więc konsekwencją narzucenia warunków fizycznych na matematycznie możliwe do otrzymania rozwiązania.

Ogólna funkcja falowa oscylatora harmonicznego jest kombinacją liniową stanów własnych (6.62), które tworzą bazę w przestrzeni stanów. Wobec tego, dla dowolnego stanu oscylatora mamy funkcję falową

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \,\psi_n(x), \qquad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1.$$
(6.64)

Współczynniki c_n są na ogół zespolone. Drugie równanie stanowi więc warunek unormowania dowolnej funkcji falowej. Wielkości c_n są amplitudami prawdopodobieństwami tego, że w wyniku pomiaru energii oscylatora opisanego funkcją falową (6.64), otrzymamy energię E_n daną wzorem (6.63).

6.4 Pewne zastosowania

Oscylator harmoniczny jest (często tylko przybliżonym) modelem wielu układów fizycznych. Otrzymane (co ważniejsze ścisłe) rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego są więc często pożyteczne. Przedstawimy tu obliczenia pewnych elementów macierzowych operatorów związanych z oscylatorem.

6.4.1 Element macierzowy operatora położenia

Obliczymy element macierzowy operatora położenia, który z definicji, dany jest całką

$$\langle k | x | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi_k^*(x) \ x \ \psi_n(x).$$
(6.65)

Biorąc z (6.62) funkcje własne oscylatora harmonicznego, otrzymujemy

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \sqrt{\frac{1}{2^k k! \, 2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} \, x^2\right)$$

$$\times H_k\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \, x \, H_n\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right).$$

$$(6.66)$$

Dokonujemy zamiany zmiennych

$$y = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad \Rightarrow \quad x = y \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \text{zatem} \quad dy = dx \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$
 (6.67)

wobec czego całka powyższa przyjmuje postać

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \, \frac{H_k(y) \, y \, H_n(y)}{\sqrt{\pi \, 2^k \, k! \, 2^n \, n!}} \, e^{-y^2}$$
(6.68)

Zwróćmy uwagę, że przed całą pojawia się naturalna długość (6.15), a funkcja podcałkowa jest bezwymiarowa. Obliczenia elementu macierzowego operatora położenia (dla oscylatora harmonicznego) sprowadziliśmy więc do

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{\sqrt{\pi \ 2^k \ k! \ 2^n \ n!}} I_{kn}^{(1)},$$
 (6.69)

gdzie ${\cal I}_{kn}^{(1)}$ oznacza całkę

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ y \ e^{-y^2}, \tag{6.70}$$

Obliczenia powyższej całki są przedstawione w *Dodatkach matematycznych*. Na podstawie formuły (B.39) lub (B.44) korzystając z własności delt Kroneckera otrzymujemy

$$\langle k \,|\, x \,|\, n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi} \, 2^k \, k! \, 2^n \, n!} \left[2^n (n+1)! \, \delta_{n,k-1} + 2^{n-1} \, n! \, \delta_{n,k+1} \right]$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{2^n (n+1)^2 \, n!}{2^k \, k!}} \, \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{2^n \, n!}{2^2 \, 2^k \, k!}} \, \delta_{n,k+1} \right]$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{2^n (n+1)! \, (n+1)}{2^{n+1} \, (n+1)!}} \, \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{2^n \, n!}{2^2 \, 2^{n-1} \, (n-1)!}} \, \delta_{n,k+1} \right]$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \, \delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \, \delta_{n,k+1} \right]$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \, \delta_{k,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \, \delta_{k,n+1} \right],$$

$$(6.71)$$

co stanowi końcowy rezultat. Wartość oczekiwana położenia dla oscylatora znajdującego się w stanie własnym energii ψ_n , wynikająca z powyższego wzoru wynosi

$$\langle x \rangle = \langle n | x | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi_n^*(x) \, x \, \psi_n(x) = 0, \qquad (6.72)$$

czego mnożna by od razu oczekiwać, bowiem funkcje $\psi_n(x)$ mają określoną parzystość, zatem funkcja podcałkowa jest nieparzysta, więc całka musi znikać.

6.4.2 Element macierzowy operatora pędu

W tym wypadku, bezpośrednio z definicji mamy

$$\langle k | p | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi_k^*(x) \ \hat{p} \ \psi_n(x). = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi_k^*(x) \ \frac{d}{dx} \ \psi_n(x).$$
 (6.73)

Podstawiamy funkcje własne oscylatora harmonicznego z (6.62) i dostajemy

$$\langle k | p | n \rangle = -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2^k k! \, 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \\ \times H_k\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \frac{d}{dx} \left[\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \right].$$

$$(6.74)$$

Ponownie dokonujemy zamiany zmiennej całkowania zgodnie z (6.67). Wobec tego

$$\langle k | p | n \rangle = -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2^k k! \, 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right) H_k(y)$$

$$\times \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{dy} \left[\exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right) H_n(y) \right]$$

$$= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi \, 2^k k! \, 2^n n!}}$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dy \, e^{-y^2} H_k(y) \left[-y H_n(y) + \frac{d H_n(y)}{dy}\right].$$

$$(6.75)$$

Na mocy relacji rekurencyjnej (6.53b) eliminujemy pochodną wielomianu Hermite'a

$$\langle k | p | n \rangle = i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi \ 2^k k! \ 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2} \ H_k(y) \times [y \ H_n(y) \ - \ 2n \ H_{n-1}(y)] .$$
 (6.76)

Jest to suma dwóch całek. Pierwszą z nich rozpoznajemy jako całkę $I_{kn}^{(1)}$ obliczoną w (B.39), druga zaś to po prostu całka ortogonalizacyjna (6.54). Wobec tego piszemy

$$\langle k | p | n \rangle = i \sqrt{m\omega\hbar} \left[\sqrt{\frac{n}{2}} \,\delta_{k,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \,\delta_{k,n+1} - \frac{2n}{\sqrt{\pi} \,2^k k! \,2^n n!} \,\sqrt{\pi} \,2^k \,k! \,\delta_{k,n-1} \right].$$

$$(6.77)$$

Porządkujemy czynnik w trzecim składniku korzystając z delty Kroneckera

$$-2n \sqrt{\frac{2^k k!}{2^n n!}} \delta_{k,n-1} = -2n \sqrt{\frac{1}{2n}} \delta_{k,n-1} = -2 \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1}.$$
(6.78)

Wobec tego z (6.77) otrzymujemy

$$\langle k | p | n \rangle = i \sqrt{m\omega\hbar} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \,\delta_{k,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} \,\delta_{k,n-1} \right], \tag{6.79}$$

co stanowi poszukiwany element macierzowy operatora pędu. Zwróćmy uwagę, że otrzymany rezultat jest czysto urojony, co może wydawać się niepokojące, bowiem pęd jest obserwablą fizyczną. Nie ma jednak powodu do niepokoju, bowiem element macierzowy nie jest wielkością mierzalną. Taką jest wartość oczekiwana $\langle n | p | n \rangle$, która, ze względu na obecność delt Kroneckera, zeruje się. Można się o tym przekonać także w inny sposób. Wartość oczekiwana pędu dla oscylatora w stanie własnym energii dana jest jako

$$\langle p \rangle = \langle n | p | n \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi_n^*(x) \, \frac{d}{dx} \, \psi_n(x) = 0, \qquad (6.80)$$

bowiem $\psi_n(x)$ i jej pochodna mają odwrotne parzystości. Funkcja podcałkowa jest znów nieparzysta i całka znika.

6.4.3 Elementy macierzowe $\langle k | \hat{x}^2 | n \rangle$ oraz $\langle k | \hat{p}^2 | n \rangle$

Elementy te można obliczyć posługując się tymi samymi metodami rachunkowymi, które stosowaliśmy powyżej. Ze względu na kwadraty położenia i pędu obliczenia są nieco bardziej żmudne, choć nie powinny przedstawiać trudności koncepcyjnych. Na przykład obliczając $\langle k | \hat{x}^2 | n \rangle$ regułę rekurencyjną (6.53a) trzeba zastosować dwukrotnie. Nie będziemy tu przedstawiać niezbędnych obliczeń, a jedynie podamy końcowe rezultaty. Element macierzowy kwadratu operatora położenia ma postać

$$\langle k \, | \, \hat{x}^2 \, | \, n \, \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \, \delta_{k, n} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \, \delta_{k, n-2} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \, \delta_{k, n+2} \right].$$
 (6.81)

Natomiast element macierzowy kwadratu operatora pędu to

$$\langle k | \hat{p}^{2} | n \rangle = m \omega \hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{k,n} - \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \delta_{k,n-2} - \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \delta_{k,n+2} \right].$$

$$(6.82)$$

6.4.4 Zasada nieoznaczoności i energia stanu podstawowego

Dyskutując zasadę nieoznaczoności położenie-pęd stwierdziliśmy, że nie istnieją takie stany kwantowo-mechaniczne, w których znikają jednocześnie dyspersje położenia i pędu. Zbadajmy sytuację dla oscylatora harmonicznego znajdującego się w jednym ze stanów własnych $\psi_n(x)$. Wy-kazaliśmy (por. (6.72) i (6.80)), że wartości oczekiwane położenia i pędu wówczas znikają, tj. $\langle n | x | n \rangle = \langle n | p | n \rangle = 0$. I dalej, na podstawie wzorów (6.81) i (6.82), w których kładziemy k = n, mamy kolejne wartości oczekiwane

$$\langle n | x^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \qquad \langle n | p^2 | n \rangle = m\omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right).$$
 (6.83)

Łatwo obliczamy dyspersje

$$\sigma_n^2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$
(6.84a)

$$\sigma_n^2(p) = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = m\omega\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right).$$
(6.84b)

Wobec tego ich iloczyn wynosi

$$\sigma_n^2(x) \,\sigma_n^2(p) = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2,\tag{6.85}$$

gdzie indeks n mówi, że rozważamy stan własny ψ_n energii (hamiltonianu) oscylatora harmonicznego. Ponieważ $n \ge 0$, więc widzimy, że dla oscylatora znajdującego się w stanie własnym energii zachodzi nierówność

$$\sigma_n^2(x) \sigma_n^2(p) \ge \frac{\hbar^2}{4}, \tag{6.86}$$

co oznacza, że spełniona jest zasad nie
oznaczoności. Ponadto, z relacji (6.85) jasno wynika, że w stanie podstawowy
m(n=0) jest ona minimalizowana.

Co więcej, łatwo obliczamy wartość oczekiwaną energii (w stanie ψ_n):

$$\langle E \rangle = \langle n | \hat{H} | n \rangle = \frac{1}{2m} \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle$$

= $\hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n \right) = E_n.$ (6.87)

Nie jest to wynik nieoczekiwany, bo stan ψ_n jest stacjonarnym stanem własnym odpowiadającym właśnie energii własnej E_n . Wiemy zaś. że energia układu fizycznego znajdującego się w stanie stacjonarnym nie ulega zmianom.

Warto jeszcze zwrócić uwagę, że stanowi podstawowemu ψ_0 oscylatora odpowiada energia $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$. Energia stanu podstawowego nie może być równa zeru. Gdyby tak było, oznaczałoby to, że wartości oczekiwane $\langle x^2 \rangle$ i $\langle p^2 \rangle$ są także równe zeru. Zeru byłyby równe odpowiednie dyspersje, a to dawałoby $\sigma^2(x)\sigma^2(p) = 0$, co jest jawnie sprzeczne z zasadą nieoznaczoności, która stwierdza, że takie stany nie istnieją. Możemy więc powiedzieć, że fakt iż $E_0 \neq 0$ jest konsekwencją zasady nieoznaczoności. W Uzupełnieniach pokazujemy, że tak istotnie jest. Zasada nieoznaczoności wymaga, aby energie stanów własnych oscylatora spełniały warunek $\langle E \rangle \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$. A więc minimalna energia (stan podstawowy n = 0) to właśnie $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

Rozdział 7

Notacja Diraca

7.1 Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu

Do tej pory posługiwaliśmy się postulatem, że stan układu fizycznego jest w mechanice kwantowej w pełni opisany za pomocą funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ (dla cząstki bezspinowej). Funkcję falową mogliśmy rozkładać w bazie funkcji własnych takiego, czy innego operatora – obserwabli, otrzymując zbiór liczb – współczynników rozkładu. Przy wyborze innej obserwabli (inne funkcje własne) rozkład, więc i współczynniki byłyby już inne. Mamy więc do czynienia z sytuacją podobną jak w przypadku zwykłych wektorów z przestrzeni \mathbb{R}^3 , gdzie każdy wektor jest opisany trzema liczbami – składowymi (współrzędnymi) w wybranym układzie współrzędnych. Zmiana układu odniesienia prowadzi do innej trójki liczb. Jednak wektor, jako obiekt geometryczny pozostaje zawsze ten sam. Koncepcja wektora sprawia, że przy formułowaniu ogólnych zasad (praw fizyki) nie potrzebujemy odwoływać się do jakiegokolwiek układu współrzędnych.

Podobnym podejściem posłużymy się i teraz — w mechanice kwantowej. Każdemu stanowi kwantowo-mechanicznego układu (np. cząstce) przypisujemy pewien wektor, który oznaczymy przez $|\psi\rangle$, z pewnej przestrzeni Hilberta (zupełnej i ośrodkowej przestrzeni wektorowej z iloczynem skalarnym, nad ciałem liczb zespolonych). Formalnie pisząc, dokonujemy przyporządkowania

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) \in \mathcal{F} \longrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{H}.$$
(7.1)

Podkreślmy, że w wektorze $|\psi\rangle$ nie ma żadnej zależności od położenia $\vec{\mathbf{r}}$. Zanim przejdziemy do znacznie bardziej szczegółowego omówienia związku (7.1) poczynimy pewne intuicyjne uwagi. Otóż na relację tę można spojrzeć tak, jak na odpowiedniość między trójką liczb — składowymi wektora z \mathbb{R}^3 w pewnym układzie współrzędnych, a wektorem — obiektem geometrycznym, który już w żaden sposób nie zależy od układu odniesienia. Wartości funkcji falowej w kolejnych punktach $\vec{\mathbf{r}}$ (choć jest ich nieskończenie wiele) spełniają rolę analogiczną do składowych zwykłego wektora. Podejście takie nie jest jedynie sformalizowaniem mechaniki kwantowej. Pozwala ono na łatwo uchwytne uogólnienia. Są takie sytuacje (np. spin), dla których nie daje się wprowadzić funkcji falowych. Natomiast uogólnienia za pomocą formalnych wektorów jest stosunkowo proste.

Dlatego też postulat o opisie stanu układu sformułujemy inaczej. A mianowicie, postulujemy, że stan układu fizycznego jest opisany przez pewien wektor (wektor stanu lub po prostu stan), należący do odpowiednio dobranej (abstrakcyjnej) przestrzeni Hilberta. Dodatkowo będziemy żądać, aby wektor ten był unormowany do jedności

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}, \qquad \|\psi\| = 1. \tag{7.2}$$

Normę wektora obliczamy za pomocą iloczynu skalarnego, właściwego dla przestrzeni \mathcal{H} . Żądanie unormowania potrzebne jest do utrzymania interpretacji probabilistycznej. W dalszej części

tego rozdziału omówimy formalizm wektorów stanu, a także jego związki z funkcjami falowymi, operatorami, itp.

7.2 Kety i bra. Notacja Diraca

Niech \mathcal{H} oznacza pewną przestrzeń Hilberta. Ketem nazwiemy element tej przestrzeni, czyli po prostu wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Szczegóły związku pomiędzy ketami a funkcjami falowymi omówimy później. Przestrzeń funkcji falowych \mathcal{F} i przestrzeń Hilberta \mathcal{H} są izomorficzne, mimo to jednak będziemy rozróżniać między nimi tak, jak rozróżniamy trójki liczb i obiekty geometryczne jakimi są zwykłe wektory. Podkreślmy jeszcze raz, że w kecie $|\psi\rangle$ nie ma żadnej zależności od położenia $\vec{\mathbf{r}}$. W funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ punkt $\vec{\mathbf{r}}$ ma charakter pewnego (uprzywilejowanego) układu odniesienia. Teraz chcemy o tym zapomnieć, a dalej traktować ów układ odniesienia na równi z jakimkolwiek innym.

Przestrzeń ${\mathcal H}$ jest przestrzenią Hilberta, jest więc wyposażona w iloczyn skalarny

$$|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H} \longrightarrow \langle \psi | \phi \rangle \in \mathbb{C}, \tag{7.3}$$

o własnościach, które wypiszemy już bez dodatkowych komentarzy

•
$$\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*,$$
 (7.4a)

•
$$\langle \varphi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle,$$
 (7.4b)
przyczym $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C},$

•
$$\langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle,$$
 (7.4c)

• (i)
$$\langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2 \in \mathbb{R},$$
 (7.4d)

$$(ii) \quad \|\psi\| \geq 0,$$

równość zachodzi tylko wtedy, gdy $|\psi\rangle = 0.$ (7.4e)

Wektor $|\,\psi\,\rangle$ nazwaliśmy ketem. Wygodnie jest nazwać

$$\langle \psi | - bra.$$
 (7.5)

Iloczyn skalarny $\langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}$ jest "bra-ketem". Nazwę tę wprowadził Dirac, bowiem *bracket* oznacza po angielsku nawias. Mówiąc ściśle zbiór wszystkich bra tworzy tzw. przestrzeń dualną \mathcal{H}^* – przestrzeń funkcjonałów liniowych działających na przestrzeni wektorowej \mathcal{H} . Nie będziemy jednak omawiać aspektów matematycznych. Zainteresowanych odsyłamy do *Uzupełnień*. Tutaj poprzestaniemy na stwierdzeniu, że bra $\langle \chi |$ jest obiektem matematycznym, który w działaniu na wektor (ket) $| \psi \rangle$ produkuje liczbę zespoloną, równą iloczynowi skalarnemu wektorów (ketów) $| \chi \rangle$ oraz $| \psi \rangle$:

$$\begin{array}{ccc} |\psi\rangle & \in & \mathcal{H} \\ \langle\chi| & \in & \mathcal{H}^* \end{array} \end{array} \right\} \longrightarrow \langle\chi|\psi\rangle \in \mathbb{C}.$$
 (7.6)

Odpowiedniość pomiędzy ketami i bra oznaczymy znakiem † (sprzężenia hermitowskiego) i napiszemy

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \xrightarrow{\text{operacja } \dagger} |\varphi\rangle^{\dagger} = \langle\varphi| \in \mathcal{H}^{*}.$$
(7.7)

Nie wchodząc w niuanse matematyczne przyjmiemy również, że każdemu bra odpowiada ket, więc dodatkowo określimy operację odwrotną

$$\mathcal{H}^* \ni \langle \varphi | \xrightarrow{\text{operacja } \dagger} \langle \varphi |^{\dagger} = | \varphi \rangle \in \mathcal{H}.$$

$$(7.8)$$

Łącząc obie relacje widzimy, że złożenie dwóch operacji † działa następująco

$$|\varphi\rangle^{\dagger\dagger} = (|\varphi\rangle^{\dagger})^{\dagger} = (\langle\varphi|)^{\dagger} = |\varphi\rangle.$$
(7.9)

Przyjmiemy tu bez dowodu (patr
zUzupełnienia),że operacja † jest antyliniowa, tzn. ketowi
 $|f\rangle$ będącemu kombinacją liniową $|f\rangle = \lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle$ (gdzi
e $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$) odpowiada bra $\langle f | = |f\rangle^{\dagger}$ takie, że

$$|f\rangle^{\dagger} = (\lambda_{1}|\varphi_{1}\rangle + \lambda_{2}|\varphi_{2}\rangle)^{\dagger}$$

$$= \lambda_{1}^{*}|\varphi_{1}\rangle^{\dagger} + \lambda_{2}^{*}|\varphi_{2}\rangle^{\dagger} = \lambda_{1}^{*}\langle\varphi_{1}| + \lambda_{2}^{*}\langle\varphi_{2}| = \langle f|.$$
(7.10)

Relacja ta dobrze kojarzy się z własnościami sprzężenia hermitowskiego. Stąd zresztą wynika zastosowanie znaku † do oznaczenia odpowiedniości ket \leftrightarrow bra.

Uwaga. W tym miejscu należy wyjaśnić możliwe nieporozumienie notacyjne. Mnożenie keta (wektora) przez liczbę zespoloną możemy zapisać jako

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \tag{7.11}$$

Jakiemu bra odpowiada powyższy ket? Można powiedzieć, że ketowi $|\lambda\psi\rangle$ odpowiada bra $\langle\lambda\psi|$. Jednakże na mocy (7.10)

$$\langle \lambda \psi | = |\lambda \psi \rangle^{\dagger} = (\lambda | \psi \rangle)^{\top} = \lambda^* \langle \psi |.$$
(7.12)

"Wyciągając" liczbę $\lambda \in \mathbb{C}$ z bra musimy pamiętać o antyliniowości. Warto ten fakt skojarzyć także z antyliniowością iloczynu skalarnego w pierwszym składniku (7.4c).

7.3 Operatory liniowe

7.3.1 Operatory, kety i bra

Nie wprowadzamy tu nieznanych skądinąd informacji. Naszym celem jest przede wszystkim wyjaśnienie kwestii notacyjnych. Operator \hat{A} odwzorowuje przestrzeń \mathcal{H} w siebie

$$\mathcal{H} \ni |\psi\rangle \xrightarrow{A} |\psi'\rangle \in \mathcal{H}, \qquad \text{przy czym} \qquad |\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle. \tag{7.13}$$

Ograniczamy się do klasy operatorów liniowych, to znaczy takich, że

$$\hat{A}\left(\lambda_{1}|\psi_{1}\rangle+\lambda_{2}|\psi_{2}\rangle\right) = \lambda_{1}\hat{A}|\psi_{1}\rangle+\lambda_{2}\hat{A}|\psi_{2}\rangle, \qquad \lambda_{1}, \lambda_{2} \in \mathbb{C}.$$

$$(7.14)$$

Operatory można dodawać, mnożyć przez liczbę zespoloną, co raczej nie wymaga komentarzy. Natomiast iloczyn dwóch operatorów rozumiemy jako złożenie dwóch odwzorowań

$$(\hat{B}\ \hat{A})|\psi\rangle = \hat{B}[\hat{A}|\psi\rangle] = \hat{B}|\psi'\rangle.$$
(7.15)

Takie złożenie jest na ogół nieprzemienne, więc znów pojawia się pojęcie komutatora dwóch operatorów

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$
 (7.16)

Wprowadzamy teraz ważną wielkość, zwaną elementem macierzowym operatora, który definiujemy w następujący sposób

$$\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi \,\rangle = \langle \varphi \,|\, (\hat{A} \,|\, \psi \,\rangle) = \langle \varphi \,|\, \psi' \,\rangle \in \mathbb{C}, \tag{7.17}$$

89

co możemy interpretować jako bra $\langle \varphi |$ działające na ket (wektor) $|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle$, lub po prostu jako iloczyn skalarny wektorów $|\varphi\rangle$ i $|\psi'\rangle$. Zwracamy tu uwagę na właściwą kolejność czynników. Możliwa jest też inna interpretacja wzoru (7.17). Możemy bowiem napisać

$$\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi \,\rangle = (\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,\rangle \,|\, \psi \,\rangle \tag{7.18}$$

i potraktować $\langle \varphi' | = \langle \varphi | \hat{A}$ jako pewne nowe bra.

Podkreślmy, że porządek w jakim wypisywane są poszczególne człony wyrażeń, jest bardzo istotny. $\langle \varphi | \hat{A}$ to pewne nowe bra z przestrzeni \mathcal{H}^* , które może dalej działać na ket $| \psi \rangle \in \mathcal{H}$. Wobec tego

$$\left[\left\langle \varphi \left| \hat{A} \right] \right| \psi \right\rangle = \left\langle \varphi \left| \left| \hat{A} \right| \psi \right\rangle = \left\langle \varphi' \left| \psi \right\rangle \in \mathbb{C}.$$

$$(7.19)$$

Z drugiej strony, gdybyśmy napisali w odwrotnej kolejności, tj. $\hat{A} \langle \varphi |$, to wtedy mamy

$$\begin{bmatrix} \hat{A} \langle \varphi | \end{bmatrix} | \psi \rangle = \hat{A} \langle \varphi | \psi \rangle = \hat{A} \cdot \{ \text{liczba zespolona} \}$$

= \hat{A}' - pewien nowy operator, (7.20)

a więc coś zupełnie innego niż w (7.19).

7.3.2 Operator rzutowy

Warto omówić jeszcze jedną kwestię. A mianowicie zanalizujmy wielkość $|\,\varphi\,\rangle\langle\,\psi\,|.$ Łatwo zauważyć, że dla dowolnego keta

$$|\phi\rangle \ni \mathcal{H} \longrightarrow (|\varphi\rangle\langle\psi|)|\phi\rangle = |\varphi\rangle\langle\psi|\phi\rangle \in \mathcal{H},$$
(7.21)

bowiem iloczyn skalarny $\langle \psi \, | \, \phi \, \rangle$ jest liczbą, zaś iloczyn keta i liczby zespolonej to wektor z $\mathcal{H}.$ Wobec tego

$$|\varphi\rangle\langle\psi| = \{\text{operator na }\mathcal{H}\}.$$
(7.22)

Niech teraz $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie unormowany do jedności, tzn. $\langle \phi | \phi \rangle = 1$. Zbadajmy szczególny przypadek operatora typu (7.22)

$$\mathsf{P}_{\phi} = |\phi\rangle\langle\phi|. \tag{7.23}$$

Operator ten działając na dowolny ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ daje nam

$$\mathbf{P}_{\phi} | \psi \rangle = | \phi \rangle \langle \phi | \psi \rangle, \tag{7.24}$$

a więc wektor proporcjonalny do keta $|\phi\rangle$. Współczynnikiem proporcjonalności jest iloczyn skalarny $\langle \phi | \psi \rangle$, który przez analogię ze standardową geometrią, możemy interpretować jako długość rzutu wektora $|\psi\rangle$ na wektor $|\phi\rangle$. Zatem \mathbf{P}_{ϕ} w/g wzoru (7.24) daje rzut $|\psi\rangle$ na $|\phi\rangle$. Dlatego też operator \mathbf{P}_{ϕ} nazywamy operatorem rzutowym, lub projektorem (na $|\phi\rangle$). Operator ten jest idempotentny, tzn.

$$\mathbf{P}_{\phi}^{2} = |\phi\rangle\langle\phi|\phi\rangle\langle\phi| = |\phi\rangle\langle\phi| = \mathbf{P}_{\phi}, \tag{7.25}$$

co wynika z unormowania keta $|\phi\rangle$. Własność idempotentności jest typowa dla operatorów rzutowych. Operatory rzutowe są często spotykane w formaliźmie mechaniki kwantowej, dlatego też krótko o nich wspomnieliśmy.

7.4 Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca

7.4.1 Definicja operatora sprzężonego

Operator \hat{A} działając na (wektor) ket $|\psi\rangle$ produkuje inny wektor $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$. Wektorowi temu, na mocy odpowiedniości (7.7) odpowiada bra $\langle \psi'|$, które zapisujemy w postaci

$$\langle \psi' | = (|\psi'\rangle)^{\dagger} = (\hat{A} |\psi\rangle)^{\dagger} = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger}.$$
(7.26)

A zatem operator \hat{A} przekształca $|\psi\rangle$ na $|\psi'\rangle$, zaś \hat{A}^{\dagger} pozwala zbudować nowe bra $\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger}$ ze starego bra $\langle \psi |$. Przyporządkowanie to możemy też zapisać jako

$$\left\{ \hat{A} | \psi \rangle = | \psi' \rangle \right\} \quad \longleftrightarrow \quad \left\{ \langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} \right\}, \tag{7.27}$$

Powyższe relacje określają więc operator \hat{A}^{\dagger} . Rozszerzoną dyskusję tego zagadnienia można znaleźć w Uzupełnieniach.

7.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego

Z definicji sprzężenia operatora wyprowadzamy jeszcze inną własność \hat{A}^{\dagger} . Niech $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ – dowolny ket. Wówczas z własności iloczynu skalarnego mamy

$$\langle \varphi | \psi' \rangle = \langle \psi' | \varphi \rangle^*. \tag{7.28}$$

Po lewej kładziemy $|\psi'\rangle=\hat{A}|\psi\rangle,$ po prawej wstawiamy odpowiednie bra w/g relacji (7.27). A zatem

$$\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi \,\rangle = \langle \psi \,|\, \hat{A}^{\dagger} \,|\, \varphi \,\rangle^{*}, \tag{7.29}$$

lub równoważnie, przez sprzężenie zespolone obu stron

$$\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi \,\rangle^* = \langle \psi \,|\, \hat{A}^\dagger \,|\, \varphi \,\rangle, \tag{7.30}$$

dla dowolnych ketów $|\varphi\rangle$ i $|\psi\rangle$. Formuły (7.29) lub (7.30) można uznać za definicję operatora \hat{A}^{\dagger} sprzężonego do \hat{A} . Wzory te budzą skojarzenia z określeniem sprzężenia operatora w przestrzeni funkcji falowych (por. (3.26) i (3.27)) szczególnie, gdy zapiszemy je inaczej, korzystając z własności iloczynu skalarnego

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \left[\langle \psi | (\hat{A} | \varphi \rangle) \right]^* = \langle (\hat{A} \psi) | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle, \tag{7.31}$$

Nasze wyniki są jednak dosyć formalne. Nie jest na razie oczywiste, jak się one tłumaczą na język funkcji falowych. Problem ten omówimy później, poruszając kwestie tzw. reprezentacji w przestrzeni ketów (w przestrzeni Hilberta).

Operacja sprzężenia hermitowskiego operatorów ma własności:

(a).
$$(\hat{A}^{\dagger})^{\dagger} = \hat{A},$$
 (7.32a)

(b).
$$(\lambda \hat{A})^{\dagger} = \lambda^* \hat{A}^{\dagger},$$
 (7.32b)

(c).
$$(\hat{A} + \hat{B})^{\dagger} = \hat{A}^{\dagger} + \hat{B}^{\dagger},$$
 (7.32c)

(d).
$$(\hat{A}\hat{B})^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger},$$
 (7.32d)

analogiczne do relacji (3.29). Dowody powyższych własności podane są w *Uzupełnieniach*. Na zakończenie zauważmy, że operator rzutowy (7.24) jest ewidentnie hermitowski

$$\mathbf{P}_{\phi}^{\dagger} = \left(|\phi\rangle\langle\phi| \right)^{\dagger} = |\phi\rangle\langle\phi| = \mathbf{P}_{\phi}.$$
(7.33)

91

7.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady

Mogą się tu pojawić nieporozumienia podobne do tych, które dyskutowaliśmy w odniesieniu do relacji (7.11) i (7.12). Nie jest mianowicie oczywiste, co znaczy zapis $|\hat{A}\psi\rangle$ oraz $\langle \hat{A}\psi |$. Wyjaśniamy to przyjmując następującą umowę. $|\hat{A}\psi\rangle$ jest innym zapisem keta $\hat{A}|\psi\rangle$, natomiast $\langle \hat{A}\psi |$ jest to bra stowarzyszone z ketem $\hat{A}|\psi\rangle$, czyli

$$|\hat{A}\psi\rangle \equiv \hat{A}|\psi\rangle$$
 oraz $\langle \hat{A}\psi| = \langle \psi|\hat{A}^{\dagger},$ (7.34)

co powinno zapobiegać ewentualnym nieporozumieniom. Rozważymy teraz kilka prostych przykładów posługiwania się wprowadzonym formalizmem i notacją Diraca.

1. Reguły (7.34) "wyjmowania" operatorów z bra wykorzystamy w (7.29), tj. w relacji (7.29), to jest we wzorze $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle^*$. Po lewej stronie znaku równości operator "wciągniemy" w prawo, a po prawej w lewo. Otrzymujemy

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle^*. \tag{7.35}$$

Ponieważ $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle$, oraz $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^{\dagger} = \langle\hat{A}\psi|$, więc widzimy, że relacja (7.35) to nic innego niż własność $\langle\varphi|\psi'\rangle = \langle\psi'|\varphi\rangle^*$ iloczynu skalarnego. Potwierdza to wewnętrzną spójność formalizmu.

2. Rozważymy wyrażenie $\langle \hat{A}^{\dagger} \varphi | \psi \rangle$. Na mocy reguł (7.34) i (7.32a) otrzymujemy

$$\langle \hat{A}^{\dagger} \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | (\hat{A}^{\dagger})^{\dagger} | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle.$$
(7.36)

Relacja powyższa bywa czasem używana w celu zdefiniowania operatora sprzężonego \hat{A}^{\dagger} do operatora \hat{A} . Ilustruje ona sposób "przerzucania" operatora z lewej do prawej strony (lub odwrotnie) iloczynu skalarnego.

3. Nietrudno jest wykazać, że ze wzór (7.36) jest równoważny relacji (7.30). Weźmy sprzężenie zespolone po obu stronach (7.36):

$$\left[\langle \hat{A}^{\dagger}\varphi |\psi\rangle\right]^{*} = \langle \varphi |\hat{A}\psi\rangle^{*}.$$
(7.37)

Przekształcamy prawą stronę korzystając z własności iloczynu skalarnego

$$\left[\left\langle \hat{A}^{\dagger}\varphi \,|\,\psi\,\right\rangle \right]^{*} = \left\langle \hat{A}\psi \,|\,\varphi\,\right\rangle. \tag{7.38}$$

"Wyjmując" operatory zgodnie z (7.34), po lewej mamy $\hat{A}^{\dagger\dagger} = \hat{A}$ i dostajemy

$$\left[\left\langle \varphi \,|\, \hat{A} \,|\, \psi \,\right\rangle\right]^* = \left\langle \psi \,|\, \hat{A}^{\dagger} \,|\, \varphi \,\right\rangle. \tag{7.39}$$

Nawias kwadratowy można opuścić i odtwarza się relacja (7.30).

Powyższe przykłady pokazują, że notacja Diraca umożliwia proste i szybkie formalne rachunki i to bez odwoływania się do niuansów matematycznych. Pamiętać należy o omówionych wyżej zasadach "wyjmowania" operatorów z ketów i bra, a także o kolejności obiektów, którymi manipulujemy.

7.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne

Ponieważ sprzęganie po hermitowsku jest często wykorzystywane w obliczeniach kwantowo-mechanicznych, warto jest zebrać omówione fakty i przedstawić procedurę obliczeń w postaci reguł, o praktycznie mnemotechnicznym charakterze. A więc obliczając sprzężenie hermitowskie trzeba:

- dokonać następujących zamian wielkości
 - $\lambda \longrightarrow \lambda^* \quad \text{dla} \quad \lambda \in \mathbb{C}, \tag{7.40a}$
 - $|\psi\rangle \longrightarrow \langle \psi| \quad dla \quad |\psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad \langle \psi| \in \mathcal{H}^*,$ (7.40b)
 - $\begin{array}{cccc} \langle \varphi | & \longrightarrow & |\varphi \rangle & \text{dla} & \langle \varphi | \in \mathcal{H}^*, & |\varphi \rangle \in \mathcal{H}, \\ \hat{A} & \longrightarrow & \hat{A}^{\dagger} & \text{dla} & \hat{A} \text{ operator liniowy na } \mathcal{H}. \end{array}$ (7.40c) (7.40d)
- Odwrócić porządek wszystkich wielkości, choć w wypadku liczb zespolonych to nie ma znaczenia (liczby te są przemienne z wszelkimi innymi obiektami).

Dla przykładu zastosowania powyższych reguł postępowania, rozważmy wielkość (nie jest przy tym ważne czy ma ona jakikolwiek sens fizyczny lub matematyczny, czy nie)

$$\begin{bmatrix} \lambda \langle u | \hat{A} | v \rangle | w \rangle \hat{B} \langle \psi | \end{bmatrix}^{\dagger} = |\psi\rangle \hat{B}^{\dagger} \langle w | \langle v | \hat{A}^{\dagger} | u \rangle \lambda^{*}$$
$$= \lambda^{*} \langle v | \hat{A}^{\dagger} | u \rangle |\psi\rangle \hat{B}^{\dagger} \langle w | \qquad (7.41)$$

W ostatnim kroku liczbę zespoloną λ^* i element macierzowy $\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | w \rangle$, który też jest liczbą zespoloną, przenieśliśmy na początek wyrażenia, bowiem liczby komutują z wszelkimi innymi wielkościami.

7.5 Operatory hermitowskie – obserwable

Na podstawie relacji (7.27) można domyślać się, że operatory \hat{A} i \hat{A}^{\dagger} są dwoma różnymi obiektami matematycznymi, bowiem $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ to ket, zaś $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^{\dagger}$ to bra. Dlatego też zapis warunku hermitowskości operatora w postaci $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$ nie jest w pełni ścisły (więcej szczegółów na ten temat można znaleźć w Uzupełnieniach). Należałoby raczej powiedzieć, że jeśli dla dowolnych $|\psi\rangle$, $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ zachodzi

$$(\langle \psi | \hat{A}^{\dagger}) | \varphi \rangle = \langle \psi | (\hat{A} | \varphi \rangle)$$
(7.42)

to operator \hat{A} nazywamy hermitowskim. Relację t
ę wygodnie jest zapisać po prostu pomijając nawiasy

$$\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle.$$
(7.43)

Widać więc, że przy operatorze hermitowskim można pominąć znak †. Ze względu na omówione reguły posługiwania się notacją Diraca, pożyteczne jest używanie znaku † i (dla operatorów hermitowskich) pomijanie go dopiero na końcu obliczeń.

Dla operatora hermitowskiego, z relacji (7.30 mamy

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle, \qquad (7.44)$$

gdzie druga równość wynika z (7.43). Co więcej,

$$\langle \hat{A}\psi | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle, \qquad (7.45)$$

gdzie pierwsza równość wynika z reguły "wyjmowania" (7.34), druga równość to zastosowanie (7.43), zaś trzecia to znów reguła (7.34). Formuła (7.45) wskazuje, że z hermitowskości operatora wynika możliwość "przekładania" go z pierwszego do drugiego składnika iloczynu skalarnego.

Zwróćmy na zakończenie uwagę na mnemotechniczny charakter notacji Diraca. Dzięki temu posługujemy się nią szybko, łatwo i wygodnie. Dodatkową zaletą notacji Diraca jest to, że "ukrywa w sobie" szczegóły natury matematycznej i w ten sposób pozwala wykonywać obliczenia bez zbytniego zastanawiania się nad pełną ścisłością matematyczną.

Rozdział 8

Reprezentacje w przestrzeni stanów

8.1 Definicja reprezentacji

8.1.1 Intuicyjne wprowadzenie

Wektor jest abstrakcyjnym pojęciem geometrycznym. Wykonanie konkretnych obliczeń wymaga zadania (wybrania) odpowiedniego układu współrzędnych, w którym wektor utożsamiamy z kolumną liczb. Wybór układu współrzędnych to, innymi słowy, wybór wektorów bazy – jednostkowych wektorów osi układu. Współrzędne wektora to współczynniki jego rozkładu na wektory wybranej bazy. Podobnie postępujemy w mechanice kwantowej, choć posługujemy się nieco inną terminologią.

Wybór reprezentacji to po prostu wybór bazy w przestrzeni Hilberta – przestrzeni stanów układu fizycznego. Wybierając bazę przedstawiamy wektory przez ich "składowe", zaś operatory reprezentujemy przez odpowiednio obliczone elementy macierzowe. Wybór bazy – reprezentacji jest w zasadzie dowolny, lecz tak jak wybór układu współrzędnych w mechanice klasycznej, jest na ogół podyktowany wygodą obliczeń.

Jako bazę w pewnej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} wybierzemy zbiór wektorów (ketów),

$$\{ |u_{\alpha}\rangle \} = \text{baza w przestrzeni } \mathcal{H}, \quad \alpha \in \mathcal{I}.$$
 (8.1)

Mówimy często, że dokonaliśmy wyboru reprezentacji U. Jeżeli wybrana baza stanowi zbiór wektorów własnych pewnej wielkości fizycznej – obserwabli \hat{U} , to wybranej bazie – reprezentacji, nadajemy nazwę związaną z ową wielkością fizyczną. Na przykład, gdy baza $\{|u_{\alpha}\rangle\}$ odpowiada stanom własnym hamiltonianu, to mówimy o reprezentacji energetycznej, bowiem wtedy $\hat{U} = \hat{H}$ jest hamiltonianem, czyli operatorem energii.

Zwracamy tu uwagę na następującą okoliczność. Wektory bazy są numerowane indeksem α z pewnego zbioru \mathcal{I} . Możemy tu mieć do czynienia z trzema różnymi przypadkami.

- Wymiar przestrzeni Hilberta \mathcal{H} jest skończony (dim $\mathcal{H} = N < \infty$). Wówczas zbiór \mathcal{I} jest też skończony i zawiera N elementów, które można ponumerować od 1 do N. Wtedy $\delta(\alpha \beta) = \delta_{\alpha\beta}$ jest zwykłą deltą Kroneckera.
- Wymiar przestrzeni \mathcal{H} jest nieskończony (dim $\mathcal{H} = \infty$) lecz przeliczalny (mocy takiej, jak zbiór liczb naturalnych N). Zbiór \mathcal{I} jest przeliczalny i pokrywa się z N, zaś $\delta(\alpha \beta) = \delta_{\alpha\beta}$ jest nadal deltą Kroneckera.
- Wymiar przestrzeni Hilberta \mathcal{H} jest nieskończony, nieprzeliczalny (wówczas dim $\mathcal{H} = \infty$, mocy continuum, jak zbiór liczb rzeczywistych \mathbb{R}). Zbiór \mathcal{I} też jest nieprzeliczalny, a $\delta(\alpha \beta)$ nabiera sensu tzw. delty Diraca.

8.1.2 Relacje ortonormalności i zupełności

Wybraliśmy reprezentację U, a więc bazę w przestrzeni Hilberta. Zakładamy, że jest to zbiór wektorów ortonormalnych, czyli taki, że wektory te spełniają warunek

$$\langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle = \delta(\alpha - \beta) \tag{8.2}$$

Z faktu, że zbiór $\{|u_{\alpha}\rangle\}$ jest bazą w \mathcal{H} wynika, że dowolny ket (wektor) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ można (i to w sposób jednoznaczny) zapisać jako kombinację liniową wektorów bazy postaci

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ f(\alpha) |u_{\alpha}\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ |u_{\alpha}\rangle \ f(\alpha), \tag{8.3}$$

gdzie współczynniki $f(\alpha)$ są liczbami (zależnymi od parametru α), a więc nie ma znaczenia, czy napiszemy je przed, czy za wektorem. Rozkład taki nazwać możemy rozkładem keta $|\psi\rangle$ w reprezentacji U. Do dyskusji tego rozkładu wrócimy w dalszym ciągu wykładu. Sens całki w powyższym wzorze zależy od omawianego wyżej charakteru zbioru indeksów. Ponownie mamy trzy możliwe przypadki.

- $\alpha \in \{\text{zbiór skończony}\}$. Całka przechodzi w sumę skończoną. Współczynniki zapisujemy jako $f(\alpha) = f_{\alpha}$, przy czym stanowią one ciąg skończony.
- $\alpha \in \{\text{zbiór nieskończony, przeliczalny}\}$. Całka oznacza sumę nieskończoną (szereg), a współczynniki $f(\alpha) = f_{\alpha}$ są ciągiem nieskończonym.
- $\alpha \in \{$ zbiór nieskończony, continuum $\}$. Całka pozostaje całką. Współczynniki $f(\alpha)$ są pewną funkcją indeksu α . (W zasadzie nic nie stoi na przeszkodzie, aby oznaczać je również za pomocą symbolu f_{α}).

Wprowadziliśmy w ten sposób ogólną notację, którą w razie potrzeby możemy dopasować do konkretnego przypadku, odpowiadającego jednej z trzech omówionych możliwości. W dalszym ciągu naszych rozważań nie będziemy za każdym razem, tam gdzie nie jest to konieczne, omawiać tych trzech możliwości. Dalszą dyskusję prowadzimy w notacji właściwej dla trzeciego przypadku. Adaptacja zapisu dla dwóch pozostałych, w świetle powyższych uwag, nie powinna stanowić żadnego problemu.

Oczywiście z relacji ortonormalności (8.2) zastosowanej do rozkładu (8.3) wynika

$$\langle u_{\beta} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \, \langle u_{\beta} | u_{\alpha} \rangle \, f(\alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \, \, \delta(\alpha - \beta) \, f(\alpha) = f(\beta).$$
(8.4)

Wielkości $\langle u_{\beta} | \psi \rangle$, gdzie indeks β przebiega odpowiedni zbiór wartości, często bywają nazywane funkcjami falowymi w reprezentacji U (do sprecyzowania i omówienia tej nazwy wrócimy dalej).

Dalsze rozumowanie ilustruje następujący ciąg równości. Korzystamy z(8.3)i(8.4)

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_{\alpha}\rangle f(\alpha)$$

=
$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_{\alpha}\rangle \langle u_{\alpha} |\psi\rangle$$

=
$$[\int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_{\alpha}\rangle \langle u_{\alpha} |]|\psi\rangle.$$
 (8.5)

Relacja (8.5) musi być słuszna dla dowolnego keta $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, więc piszemy

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha | u_{\alpha} \rangle \langle u_{\alpha} | = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \, \hat{P}_{\alpha} = \hat{\mathbf{1}}, \tag{8.6}$$

gdzie $\hat{\mathbf{1}}$ jest operatorem jednostkowym (operatorem identyczności) na rozważanej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Relację (8.6) nazywamy relacją zupełności bazy w \mathcal{H} , lub rozkładem operatora jednostkowego (w skrócie – jedynki) w reprezentacji U. Operator identyczności na przestrzeni \mathcal{H} został więc rozłożony na operatory rzutowe $\hat{P}_{\alpha} = |u_{\alpha}\rangle\langle u_{\alpha}|$, z których każdy rzutuje na kierunek wyznaczony przez kolejny wektor wybranej bazy.

Wyprowadziliśmy tutaj relację zupełności zakładając jednoznaczność rozkładu wektora w pewnej bazie. Zachodzi też stwierdzenie odwrotne. Jeżeli pewien zbiór wektorów spełnia relację zupełności (8.6), to zbiór ten stanowi bazę ortonormalną w badanej przestrzeni. Skoro zaś jest bazą, to rozkład typu (8.5) jest jednoznaczny.

8.2 Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów

8.2.1 Reprezentacje ketów i bra

Analizujemy teraz wektor (ket) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, w której wybrana została baza ortonormalna $\{|u_{\alpha}\rangle\}$, czy też innymi słowy, reprezentacja U. Na podstawie relacji (8.3), która jest przedstawieniem wektora $|\psi\rangle$ jako kombinacji liniowej wektorów bazy, możemy wektor ten utożsamić (w reprezentacji U) ze "słupkiem" – kolumną

$$|\psi\rangle \longrightarrow \begin{pmatrix} \vdots \\ \langle u_{\alpha} | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ f(\alpha) \\ \vdots \end{pmatrix},$$
(8.7)

w którym każdy z elementów jest liczbą obliczoną z (8.4). Gdy indeks α przebiega zbiór skończony, to kolumna (8.7) ma tyle elementów, ile wynosi wymiar przestrzeni \mathcal{H} . Jeżeli zaś zbiór indeksów jest nieprzeliczalny, to powyższą kolumnę można utożsamić z pewną zwykłą funkcją parametru (zmiennej) α . Relacja (8.7) ściśle łączy się z rozkładem (8.5), tj. $|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_{\alpha}\rangle \langle u_{\alpha} |\psi\rangle$, który można też interpretować jako działanie operatora identyczności, określonego w (8.6) na ket $|\psi\rangle$. Wielkości $\langle u_{\alpha} | \psi \rangle$ są współczynnikami rozkładu (składowymi) wektora stanu w wybranej bazie – reprezentacji.

Zupełnie analogicznie możemy złożyć bra i operator jednostkowy, a więc utworzyć nowe bra $\langle \phi | \hat{\mathbf{1}} \in \mathcal{H}^*$, które działając na wektor $|\psi\rangle$ musi dawać to samo co po prostu $\langle \phi |$. Wobec tego musi być

$$\langle \phi | = \langle \phi | \hat{\mathbf{1}} = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle \phi | u_{\alpha} \rangle \langle u_{\alpha} |.$$
(8.8)

Interpretując powyższy wzór jako rozkład bra na "składowe", widzimy, że $\langle \phi | u_{\alpha} \rangle = \langle u_{\alpha} | \phi \rangle^*$. A więc mamy tu do czynienia ze sprzężeniami zespolonymi współczynników (składowych) keta $| \phi \rangle$ hermitowsko sprzężonego z badanym bra. Otrzymany związek jest przejawem antyliniowej relacji między ketami i bra. Stanowi on rozkład bra $\langle \phi | w$ reprezentacji U. Jeżeli teraz $b(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \varphi \rangle$ będą współczynnikami rozkładu (w reprezentacji U), takimi jak w (8.3), dla wektora (keta) $| \varphi \rangle$, wówczas ze względu na antyliniowość, odpowiednie bra będzie mieć w przestrzeni \mathcal{H}^* rozkład

$$\langle \varphi | = \int_{\mathcal{I}} d\beta \, b^*(\beta) \, \langle u_\beta | \tag{8.9}$$

8.2.2 Reprezentacja iloczynu skalarnego

Przechodzimy do dyskusji iloczynu skalarnego dwóch wektorów. Z rozkładów (8.9) i (8.3) otrzymujemy

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \left(\int_{\mathcal{I}} d\beta \ b^*(\beta) \langle u_\beta | \right) \left(\int_{\mathcal{I}} d\alpha \ f(\alpha) | u_\alpha \rangle \right)$$

=
$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta \ b^*(\beta) \ f(\alpha) \langle u_\beta | u_\alpha \rangle,$$
(8.10)

bo liczby $b^*(\beta)$ i $f(\alpha)$ są przemienne z ketami i bra. I dalej z ortonormalności bazy (8.2)

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta \ b^*(\beta) \ f(\alpha) \ \delta(\beta - \alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ b^*(\alpha) \ f(\alpha).$$
(8.11)

Z określenia (8.4) współczynników $b^*(\beta)$ oraz $f(\alpha)$ wynika

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle \varphi | u_{\alpha} \rangle \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$$

$$= \langle \varphi | \left(\int_{\mathcal{I}} d\alpha | u_{\alpha} \rangle \langle u_{\alpha} | \right) | \psi \rangle$$

$$= \langle \varphi | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle.$$
(8.12)

Otrzymaliśmy w zasadzie tożsamość, która niewiele wnosi, lecz sprawdza wewnętrzną spójność formalizmu. Formuła (8.26) pozwala jednak na dokonanie ważnego kroku interpretacyjnego. Ponieważ "składowe" keta $f(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$ uporządkowaliśmy w kolumnę, widzimy, że dla zachowania reguł obliczania iloczynu skalarnego według zasad mnożenia macierzy, należy wziąć "składowe" bra w postaci wiersza

$$\langle \varphi | \longrightarrow (\ldots, \langle \varphi | u_{\alpha} \rangle, \ldots) = (\ldots, b^*(\alpha), \ldots),$$
 (8.13)

czyli więc bra $\langle \phi |$ w reprezentacji U jest przedstawione za pomocą macierzy jednowierszowej. A zatem w sensie macierzowym ket $|\psi\rangle$ i bra $\langle \psi |$, reprezentowane odpowiednio przez kolumnę i wiersz, są hermitowsko sprzężonymi macierzami (lub ich uogólnieniami na nieskończenie wiele wymiarów).

8.2.3 Uwagi o normowaniu

Probabilistyczna interpretacja mechaniki kwantowej wymaga, aby wektor (stan) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ był unormowany. Ze wzoru (8.39) zastosowanego dla $\langle \varphi | = \langle \psi |$ otrzymujemy

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ f^*(\alpha) \ f(\alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ |f(\alpha)|^2.$$
(8.14)

Żądanie unormowania stanu $|\psi\rangle$ sprowadza się więc do normowania współczynników rozkładu tego stanu w bazie { $|u_{\alpha}\rangle$ }. Oczywiście, w przypadku bazy dyskretnej, całka w (8.14) przechodzi w sumę po dyskretnym indeksie.

8.2.4 Reprezentacja $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$

W poprzednich paragrafach omówiliśmy sposób przyporządkowania ketowi $|\psi\rangle$ jego "składowych" $f(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$. Rozważmy teraz następującą sytuację. Mamy rozkłady dwóch stanów w
reprezentacji U:

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha f(\alpha) |u_{\alpha}\rangle, \quad \text{gdzie} \quad f(\alpha) = \langle u_{\alpha} |\psi\rangle$$
(8.15a)

$$|\psi'\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\beta \ \tilde{f}(\beta) |u_{\beta}\rangle, \qquad \text{gdzie} \quad \tilde{f}(\beta) = \langle u_{\beta} |\psi'\rangle$$

$$(8.15b)$$

Przyjmiemy, że oba rozważane stany (wektory) są powiązane relacją

$$|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle, \tag{8.16}$$

gdzie \hat{A} jest pewnym operatorem liniowym. Powstaje więc pytanie: jak związek (8.16) pomiędzy wektorami przekłada się na relację pomiędzy współczynnikami $f(\alpha)$ i $\tilde{f}(\beta)$ rozwinięć w reprezentacji U?

Nie jest trudno odpowiedzieć na postawione pytanie. Z definicji współczynników $\tilde{f}(\alpha)$ przekształconego keta, a także z (8.16) mamy

$$\tilde{f}(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi' \rangle = \langle u_{\alpha} | \hat{A} | \psi \rangle.$$
(8.17)

W powyższym wzorze, pomiędzy operator \hat{A} a ket $|\psi\rangle$, wstawiamy rozkład jedynki (relację zupełności) (8.6). W ten sposób otrzymujemy

$$\tilde{f}(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \hat{A} \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle$$

$$= \langle u_{\alpha} | \hat{A} \left(\int_{\mathcal{I}} d\beta | u_{\beta} \rangle \langle u_{\beta} | \right) | \psi \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\beta \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle \langle u_{\beta} | \psi \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\beta A_{\alpha\beta} f(\beta),$$
(8.18)

gdzie wprowadziliśmy tzw. elementy macierzowe operatora \hat{A} w reprezentacji U,zdefiniowane jako

$$A_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle \tag{8.19}$$

Jeśli więc umiemy skonstruować elementy macierzowe, to wzór (8.18) stanowi odpowiedź na postawione powyżej pytanie.

Zanim omówimy elementy macierzowe $\langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle$ zauważmy, że współczynniki $f(\beta)$ i $\tilde{f}(\alpha)$ przedstawiają wektory $|\psi\rangle$ i $|\psi'\rangle$ w reprezentacji U jako kolumny (8.7). Przyglądając się relacji (8.18) widzimy, że aby zachować zgodność ze standardową notacją macierzową – kolumna przedstawiająca przekształcony wektor musi powstać przez przemnożenie macierzy reprezentującej operator w danej bazie i kolumny "składowych" wektora wyjściowego. Dlatego też wielkości, zwane elementami macierzowymi, rzeczywiście interpretujemy jako macierz kwadratową, w której indeks α numeruje wiersze, zaś indeks β kolumny. Macierz taka może być skończona lub nie, co zależy od wymiaru przestrzeni \mathcal{H} . Taka interpretacja wyjaśnia także nazwę nadaną obiektom wprowadzonym w równaniu (8.19).

Wybierając konkretną bazę w przestrzeni Hilberta najczęściej kierujemy się łatwością obliczeń. Załóżmy więc, że baza $\{|u_{\alpha}\rangle\}$ jest tak wybrana, że umiemy wyliczyć niezbędne nam elementy macierzowe operatora \hat{A} . Innymi słowy, przyjmujemy, że umiemy zbudować macierz (8.19) przedstawiającą nasz operator w reprezentacji U. Aby efektywnie wykorzystywać relację (8.18) pomiędzy współczynnikami rozkładu dwóch wektorów powiązanych przez operator \hat{A} , warto omówić niektóre własności elementów macierzowych operatora w reprezentacji U.

8.2.5 Reprezentacja iloczynu operatorów

Zobaczymy teraz, jak wprowadzone elementy macierzowe dotyczą iloczynu operatorów. Wychodząc więc wprost z definicji (8.19) i korzystając po drodze z rozkładu jedynki (8.6) w reprezentacji U, otrzymujemy

$$\begin{pmatrix} \hat{A}\hat{B} \end{pmatrix}_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha} | \hat{A}\hat{B} | u_{\beta} \rangle$$

$$= \langle u_{\alpha} | \hat{A} \hat{\mathbf{1}} \hat{B} | u_{\beta} \rangle$$

$$= \langle u_{\alpha} | \hat{A} \left(\int_{\mathcal{I}} d\gamma | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \right) \hat{B} | u_{\beta} \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\gamma \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \hat{B} | u_{\beta} \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\gamma A_{\alpha\gamma} B_{\gamma\beta}$$

$$(8.20)$$

Wprowadzony sposób określania elementu macierzowego iloczynu operatorów w wybranej bazie jest więc konsystentny z metodami obliczania iloczynu macierzy. Potwierdza to słuszność nazwy – elementy macierzowe. Tak więc macierz iloczynu operatorów jest iloczynem odpowiednich macierzy.

Zauważmy, że wyprowadzenie relacji (8.20) moglibyśmy przeprowadzić w dowolnej innej reprezentacji (bazie). Reguła obliczania elementu macierzowego iloczynu operatorów nie zależy więc od wyboru reprezentacji. Praktyczne obliczenia wykonujemy jednak zawsze wybierając jakąś konkretną reprezentację. Jest to sytuacja podobna do tej, w której prawa fizyki klasycznej formułujemy za pomocą wektorów, wielkości geometrycznych, niezależnych od wyboru układu współrzędnych. Faktyczne obliczenia prowadzimy jednak w odpowiednio dobranym układzie odniesienia.

8.2.6 Elementy macierzowe operatora sprzężonego

Rozważmy operator \hat{A}^{\dagger} hermitowsko sprzężony do operatora \hat{A} . Pytamy jakie są jego elementy macierzowe w reprezentacji U? Element macierzowy tego operatora jest postaci

$$\left(\hat{A}^{\dagger}\right)_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha} | \hat{A}^{\dagger} | u_{\beta} \rangle = \langle u_{\beta} | \hat{A} | u_{\alpha} \rangle^{*} = A^{*}_{\beta\alpha}, \qquad (8.21)$$

gdzie w drugiej z powyższych równości wykorzystaliśmy, znaną z uprzednich rozważań relację $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle$ pomiędzy elementami macierzowymi operatora sprzężonego i wyjściowego. Widzimy więc, że macierz operatora sprzężonego tworzymy z macierzy operatora niesprzężonego poprzez transpozycję i zwykłe sprzężenie zespolone. Jeżeli natomiast operator \hat{A} jest hermitowski, wówczas z (8.21) wynika $(\hat{A}^{\dagger})_{\alpha\beta} = (\hat{A})_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}$, a zatem

$$A_{\alpha\beta} = A^*_{\beta\alpha}, \qquad \hat{A} = \hat{A}^{\dagger} - \text{hermitowski.}$$
 (8.22)

Macierz operatora hermitowskiego jest więc hermitowska, co chyba nie jest wnioskiem nieoczekiwanym. Odnotujmy jeszcze, że diagonalne elementy macierzowe operatora hermitowskiego są rzeczywiste

$$A_{\alpha\alpha} = A^*_{\alpha\alpha} \in \mathbb{R}, \qquad \hat{A} = \hat{A}^{\dagger} - \text{hermitowski},$$

$$(8.23)$$

co jest ogólną własnością macierzy hermitowskich.

Podkreślmy ponownie, że rozważania powyższe, dotyczące operatorów i ich sprzężeń są niezależne od wyboru reprezentacji (bazy w przestrzeni \mathcal{H}), to znaczy przebiegają w ten sam sposób w każdej reprezentacji.

8.2.7 Wyrażenie dla $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle$

Posługujemy się cały czas tymi samymi sposobami. Rozważając element macierzowy, a więc liczbę $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle$ korzystamy dwukrotnie z rozkładu jedynki (8.6) i mamy

$$\langle \varphi \,| \, \hat{A} \,| \,\psi \rangle = \langle \varphi \,| \, \hat{\mathbf{1}} \,\hat{A} \,\hat{\mathbf{1}} \,| \,\psi \rangle$$

$$= \langle \varphi \,| \, \left(\int_{\mathcal{I}} d\alpha \,| \,u_{\alpha} \rangle \langle \,u_{\alpha} \,| \right) \hat{A} \, \left(\int_{\mathcal{I}} d\beta \,| \,u_{\beta} \rangle \langle \,u_{\beta} \,| \right) \,| \,\psi \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \,\int_{\mathcal{I}} d\beta \,\langle \varphi \,| \,u_{\alpha} \rangle \langle \,u_{\alpha} \,| \,\hat{A} \,| \,u_{\beta} \rangle \langle \,u_{\beta} \,| \,\psi \rangle$$

$$= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \,\int_{\mathcal{I}} d\beta \,b^{*}(\alpha) \,A_{\alpha\beta} \,f(\beta).$$

$$(8.24)$$

Ponieważ współczynniki $b^*(\alpha) = \langle \varphi | u_\alpha \rangle$ tworzą wiersz, zaś $f(\beta) = \langle u_\beta | \psi \rangle$ kolumnę, więc widzimy ponownie, że uzyskane wyrażenia nadal są w pełni zgodne z technikami rachunku macierzowego.

8.3 Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwabli

Niech \mathcal{A} będzie pewną wielkością fizyczną, której odpowiada obserwabla \hat{A} , tj. operator hermitowski, którego wektory własne tworzą w przestrzeni \mathcal{H} bazę ortonormalną. Piszemy więc

$$\hat{A}|f_n^{(i)}\rangle = a_n|f_n^{(i)}\rangle, \qquad i = 1, 2, 3..., g_n.$$
(8.25)

Liczby $a_n \in \mathbb{R}$ są wartościami własnymi \hat{A} g_n -krotnie zdegenerowanymi, z czego zdaje sprawę indeks (i). Stany własne $|f_n^{(i)}\rangle$ tworzą bazę więc spełniają relacje

$$\langle f_n^{(i)} | f_m^{(j)} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}, \qquad \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} | f_n^{(i)} \rangle \langle f_n^{(i)} | = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (8.26)

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ można rozłożyć w bazie

$$|\psi\rangle = \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} |f_n^{(i)}\rangle, \quad \text{gdzie} \quad C_n^{(i)} = \langle f_n^{(i)} |\psi\rangle.$$
 (8.27)

Powyższe relacje są analogami formuł (8.2), (8.6) i (8.3). Dla ustalonego n stany $|f_n^{(i)}\rangle$ rozpinają podprzestrzenie \mathcal{H}_n – podprzestrzenie własne o wymiarze dim $\mathcal{H}_n = g_n$, odpowiadające wartości własnej a_n . Możemy wówczas tworzyć kombinacje liniowe

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} |f_n^{(i)}\rangle \in \mathcal{H}_n, \qquad (8.28)$$

i zamiast rozkładu (8.27) pisać

$$|\psi\rangle = \sum_{n} |\psi_{n}\rangle.$$
(8.29)

Co więcej, dowolny $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ jest stanem własnym obserwabli \hat{A} , to jest

$$\hat{A} | \psi_n \rangle = \hat{A} \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} | f_n^{(i)} \rangle = a_n | \psi_n \rangle.$$
(8.30)

Dowód tej równości przeprowadza się zupełnie tak samo jak w przypadku równania (3.49).

8.3.1 Projektory jednowymiarowe

Operatory rzutowania na kierunek wyznaczony przez wektor $|f_n^{(i)}\rangle$

$$\mathsf{P}_{n}^{(i)} = |f_{n}^{(i)}\rangle\langle f_{n}^{(i)}|, \tag{8.31}$$

mają następujące własności.

• Są idempotentne (patrz (7.25)), tj.,

$$\left(\mathsf{P}_{n}^{(i)}\right)^{2} = \mathsf{P}_{n}^{(i)}. \tag{8.32}$$

• Oczywista (z definicji (8.31)) jest hermitowskość

$$\left(\mathsf{P}_{n}^{(i)}\right)^{\dagger} = \mathsf{P}_{n}^{(i)}. \tag{8.33}$$

• Projektory $\mathsf{P}_n^{(i)}$ są ortogonalne, w tym sensie, że

$$\mathsf{P}_n^{(i)} \mathsf{P}_m^{(j)} = \delta_{nm} \delta_{ij} \mathsf{P}_n^{(i)}. \tag{8.34}$$

Uzasadnienie tej relacji wynika z definicji i z)(8.26)

$$\mathbf{P}_{n}^{(i)} \mathbf{P}_{m}^{(j)} = |f_{n}^{(i)}\rangle\langle f_{n}^{(i)}|f_{m}^{(j)}\rangle\langle f_{m}^{(j)}|
= \delta_{nm}\delta_{ij}|f_{n}^{(i)}\rangle\langle f_{m}^{(j)}|
= \delta_{nm}\delta_{ij}|f_{n}^{(i)}\rangle\langle f_{n}^{(i)}|
= \delta_{nm}\delta_{ij} \mathbf{P}_{n}^{(i)}.$$
(8.35)

Obecność delt Kroneckera zapewnia zerowanie się prawej strony dla $n \neq m$ i $i \neq j$, poza deltami można jednak położyć n = m i i = j, stąd druga linia powyższej formuły. Zauważmy dodatkowo, że z (8.35) wynika także idempotentność operatorów rzutowych.

• Stosując w rozkładzie jedynki (8.26) oznaczenia (8.31) mamy

$$\sum_{n} \sum_{i=1}^{g_n} \mathsf{P}_n^{(i)} = \hat{\mathbf{1}}.$$
(8.36)

8.3.2 Projektory wielowymiarowe

Niech P_n oznacza operator rzutowania na g_N -wymiarową podprzestrzeń \mathcal{H}_n . Zatem

$$\mathsf{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} \mathsf{P}_n^{(i)} \tag{8.37}$$

Własności takich projektorów są takie same.

- Idempotentność $(\mathsf{P}_n)^2 = \mathsf{P}_n$.
- Hermitowskość $\mathsf{P}_n^{\dagger} = \mathsf{P}_n$.
- Ortogonalność $\mathsf{P}_n\,\mathsf{P}_m=\delta_{nm}\,\mathsf{P}_n.$
- Zupełność $\sum_n \mathsf{P}_n = \hat{\mathbf{1}}.$

Dowody tych własności w elementarny sposób wynikają z własności projektorów jednowymiarowych $\mathsf{P}_n^{(i)}$ i faktu, że P_n jest ich sumą.

8.3.3 Rozkład spektralny obserwabli

Wróćmy do dyskusji obserwabli \hat{A} . Oczywiście możemy napisać

$$\hat{A} = \hat{\mathbf{1}} \hat{A} \hat{\mathbf{1}} = \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_n} |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| \hat{A} \sum_{m} \sum_{j=1}^{g_m} |f_m^{(j)}\rangle \langle f_m^{(j)}|$$
$$= \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_n} \sum_{m} \sum_{j=1}^{g_m} |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| \hat{A} | f_m^{(j)}\rangle \langle f_m^{(j)}|.$$
(8.38)

Stany $|f_m^{(j)}\rangle$ są wektorami własnymi obserwabli \hat{A} , więc z ich ortogonalności

$$\langle f_n^{(i)} | \hat{A} | f_m^{(j)} \rangle = a_m \langle f_n^{(i)} | f_m^{(j)} \rangle = a_m \,\delta_{nm} \delta_{ij}.$$

$$(8.39)$$

Wobec tego otrzymujemy

$$\hat{A} = \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} \sum_{m} \sum_{j=1}^{g_{m}} |f_{n}^{(i)}\rangle a_{m} \delta_{nm} \delta_{ij} \langle f_{m}^{(j)}|$$

$$= \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} a_{n} |f_{n}^{(i)}\rangle \langle f_{n}^{(i)}|$$

$$= \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} a_{n} \mathsf{P}_{n}^{(i)} = \sum_{n} a_{n} \mathsf{P}_{n}.$$
(8.40)

Taki rozkład operatora \hat{A} na operatory rzutowe (w reprezentacji generowanej przez ten operator), z wagami danymi przez odpowiednie wartości własne nazywamy rozkładem spektralnym operator \hat{A} . Z rozkładu spektralnego wynikają istotne wnioski.

• Zachodzą relacje komutacyjne

$$[\hat{A}, \mathsf{P}_{n}^{(i)}] = [\hat{A}, \mathsf{P}_{n}] = 0, \tag{8.41}$$

bowiem w rozkładzie spektralnym \hat{A} wszystkie inne projektory są ortogonalne do występujących w komutatorach, a te komutują same ze sobą.

• Dla dowolnego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ stan $\mathsf{P}_n^{(i)}|\psi\rangle$ jest stanem własnym obserwabli \hat{A} odpowiadającym wartości własnej a_n . Istotnie, z rozkładu spektralnego mamy

$$\hat{A} \mathsf{P}_{n}^{(i)} | \psi \rangle = \sum_{k} \sum_{j=1}^{g_{k}} a_{k} \mathsf{P}_{k}^{(j)} \mathsf{P}_{n}^{(i)} | \psi \rangle$$

$$= \sum_{k} \sum_{j=1}^{g_{k}} a_{k} \delta_{kn} \delta_{ji} \mathsf{P}_{n}^{(i)} | \psi \rangle$$

$$= a_{n} \mathsf{P}_{n}^{(i)} | \psi \rangle. \qquad (8.42)$$

• Analogicznie, $\mathsf{P}_n | \psi \rangle$ jest stanem własnym obserwabli \hat{A} z wartością własną a_n

$$\hat{A} \mathbf{P}_n | \psi \rangle = a_n \mathbf{P}_n | \psi \rangle. \tag{8.43}$$

Dowód przebiega identycznie jak w poprzednim punkcie.

Wartość oczekiwana wielkości fizycznej \mathcal{A} , której odpowiada operator \hat{A} dla układu fizycznego znajdującego się w stanie $|\psi\rangle$ wynosi

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

$$= \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} a_{n} \langle \psi | \mathsf{P}_{n}^{(i)} | \psi \rangle$$

$$= \sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} a_{n} \langle \psi | f_{n}^{(i)} \rangle \langle f_{n}^{(i)} | \psi \rangle$$

$$= \sum_{n} a_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} |\langle f_{n}^{(i)} | \psi \rangle|^{2}.$$

$$(8.44)$$

Skorzystaliśmy tu z rozkładu spektralnego (8.40) dla obserwabli \hat{A} . Sumę $\sum_{i=1}^{g_n} |\langle f_n^{(i)} | \psi \rangle|^2$, (zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej) interpretujemy jako prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_n . Wynik ten oczywiście odpowiada prawdopodobieństwu (3.64), a w przypadku bez degeneracji (gdy $i \equiv 1$) przechodzi w (3.57). Suma wszystkich prawdopodobieństw musi dawać jedynkę, więc musi być

$$\sum_{n} \sum_{i=1}^{g_{n}} \left| \langle f_{n}^{(i)} | \psi \rangle \right|^{2} = 1.$$
(8.45)

Warunek ten to nic innego niż żądanie unormowania stanu $|\psi\rangle$. Po raz kolejny widzimy więc, że normowanie wektora $|\psi\rangle$ jest rzeczywiście potrzebne.

8.4 Nowa terminologia

Podsumujemy wyżej wyprowadzone pojęcia i zależności pomiędzy nimi. Celem naszym jest nadanie opisanemu formalizmowi terminologii typowej dla mechaniki kwantowej.

8.4.1 Funkcje falowe w reprezentacji U

Niech { $|u_{\alpha}\rangle$ } będzie pewną bazą w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} – przestrzeni stanów $|\psi\rangle$. Przyjmujemy, że $\alpha \in \mathcal{I}$ stanowią zbiór mocy continuum, a więc mamy tu całki i delty Diraca. Przejście do przypadku, w którym zbiór \mathcal{I} jest dyskretny nie powinno nastręczać żadnych trudności, całki przejdą w sumy, a delty Diraca w delty Kroneckera. Wprowadzoną bazę nazwiemy reprezentacją U w danej przestrzeni. Oczywiście wektory bazy muszą spełniać warunki: ortonormalności (8.2) i zupełności (tzw. rozkład jedynki w reprezentacji U) (8.6). Dowolny stan, wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ możemy zapisać w bazie (reprezentacji U) w/g (8.3), przy czym współczynniki rozkładu są iloczynami skalarnymi $\langle u_{\alpha} | \psi \rangle$.

Omówimy teraz dokładnie terminologię, której już użyliśmy, i którą będziemy się posługiwać

w dalszym ciągu wykładu.

Dowolny stan
$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}$$
 można rozłożyć w bazie $\{|u_{\alpha}\rangle\}$:
 $|\psi\rangle = \int d\alpha |u_{\alpha}\rangle f(\alpha).$ (8.46)
Liczbową funkcję parametru α
 $f(\alpha) = \langle u_{\alpha} |\psi\rangle$ (8.47)

nazwiemy funkcją falową stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji U.

Funkcja falowa $f(\alpha)$ (w reprezentacji U) powinna być unormowana, to jest

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha |f(\alpha)|^2 = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle u_{\alpha} | \psi \rangle^* \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$$
$$= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle \psi | u_{\alpha} \rangle \langle u_{\alpha} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1,$$
(8.48)

gdzie przedostatni krok wynika z zupełności wektorów bazy. Dzięki temu możemy utrzymać interpretacją probabilistyczną $f(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$ jako amplitudy (gęstości – dla rozkładów ciągłych) prawdopodobieństwa tego, że układ fizyczny opisany stanem $|\psi\rangle$ w wyniku pomiaru znaleziony zostanie w stanie $|u_{\alpha}\rangle$. Reprezentacja U jest dowolna, zatem żądanie unormowania funkcji falowej dotyczy każdej reprezentacji i zapewnia, że interpretacja probabilistyczna jest niezależna od wyboru reprezentacji. Wybór reprezentacji określa natomiast o jakim (czego) prawdopodobieństwie mówimy.

8.4.2 Operatory w reprezentacji U

Niech $f(\alpha)$ i $\tilde{f}(\alpha)$ będą odpowiednio funkcjami falowymi dwóch stanów $|\psi\rangle$ i $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ w reprezentacji U, tak jak w (8.15). Na mocy relacji (8.18) możemy powiązać $\tilde{f}(\alpha)$ – funkcję falową stanu $|\psi'\rangle$ w reprezentacji U, z odpowiednią funkcją falową $f(\alpha)$ stanu wyjściowego $|\psi\rangle$ reprezentacji U

$$\tilde{f}(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi' \rangle = \langle u_{\alpha} | \hat{A} | \psi \rangle$$

$$= \int d\beta \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle f(\beta)$$

$$= \int d\beta A^{(u)}_{\alpha\beta} f(\beta)$$
(8.49)

gdzie $A_{\alpha\beta}^{(u)} = \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle$ jest elementem macierzowym operatora \hat{A} w reprezentacji U, co tym razem jawnie zaznaczyliśmy za pomocą górnego indeksu. Jak już wspominaliśmy, prawą stronę relacji (8.49) odczytujemy jako iloczyn macierzy $A_{\alpha\beta}^{(u)}$ i wektora kolumnowego $f(\alpha)$ (por. (8.7)).

Zazwyczaj, gdy operator \hat{A} działa na dowolny stan $|\psi\rangle$ musimy posługiwać się zapisem takim jak w (8.49), tj. używać macierzy i ich elementów macierzowych. Na ogół trudno jest znaleźć taką postać operatora $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ (w reprezentacji U), aby móc napisać relację postaci $\hat{A}^{(u)}(\alpha)f(\alpha) = \tilde{f}(\alpha)$, to jest jedną formułę pozwalającą za pomocą niezbyt skomplikowanych operacji matematycznych obliczyć funkcją falową $\tilde{f}(\alpha)$ na podstawie znajomości funkcji falowej $f(\alpha)$. Innymi słowy, rzadko udaje się skonstruować operator $\hat{A}^{(u)}$ tak, aby mógł on działać

bezpośrednio na funkcje falowe $f(\alpha)$ w danej reprezentacji. Czasami jednak taka "sztuczka" się udaje, Przykłady takich sytuacji omówimy w dalszych paragrafach.

Ponieważ nie jest łatwo znaleźć ogólne wyrażenia dla niezbędnych elementów macierzowych dlatego wygodnie jest przyjąć następującą konwencję notacyjną.

 $\hat{A}^{(u)} f(\alpha) = \hat{A}^{(u)} \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$ $= \langle u_{\alpha} | \hat{A} | \psi \rangle$ (8.50a)
(8.50b)

$$\equiv \langle u_{\alpha} | A | \psi \rangle$$

$$\equiv \int d\beta \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle f(\beta)$$

$$(8.50c)$$

gdzie $\hat{A}^{(u)}$ to tak zwany operator \hat{A} w reprezentacji U. Operator ten działa na funkcję falową $f(\alpha) = \langle u_{\alpha} | \psi \rangle$ (w tejże reprezentacji), w sensie określonym przez element macierzowy w drugiej linii. Trzecia linia definiuje sens elementu macierzowego.

Podkreślmy tutaj, że relacje (8.50) definiujące pojęcie operatora w reprezentacji U mają charakter dystrybucyjny (wyrażenia całkowe jak w (8.50c)), co nie ułatwia praktycznych obliczeń. W konkretnych sytuacjach tak staramy się wybrać reprezentacje (czyli bazy) w przestrzeni stanów, aby możliwie uprościć obliczenia. Przede wszystkim chodzi o efektywne obliczanie elementów macierzowych operatorów, a następnie całek (8.50c).

8.4.3 Uwagi dodatkowe

Niekiedy zdarza się, że w odpowiednio dobranej reprezentacji element macierzowy operatora można przedstawić w postaci

$$A_{\alpha\beta}^{(u)} = \delta(\alpha - \beta) \,\hat{A}^{(u)}(\beta) \tag{8.51}$$

gdzie $\hat{A}^{(u)}(\beta)$ jest wtedy operatorem \hat{A} w reprezentacji U działającym bezpośrednio na funkcje falowe brane w tejże reprezentacji. Dystrybucyjna (całkowa) relacja (8.49) daje wówczas

$$\tilde{f}(\alpha) = \int d\beta A_{\alpha\beta}^{(u)} f(\beta)
= \int d\beta \,\delta(\alpha - \beta) \hat{A}^{(u)}(\beta) f(\beta)
= \hat{A}^{(u)}(\alpha) f(\alpha),$$
(8.52)

W takiej sytuacji trudność, o której mówiliśmy przed wprowadzeniem konwencji notacyjnej (8.50) zostaje ominięta. Obliczenie $\tilde{f}(\alpha)$ na podstawie $f(\alpha)$ staje się możliwe, o ile tylko potrafimy skonstruować operator $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ w reprezentacji U.

Zwróćmy uwagę, że w operatorze $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ wyrażonym w reprezentacji U na ogół występuje zmienna – parametr α charakteryzujący wybraną reprezentację. Łącząc wyrażenie (8.51) z trzecim członem relacji (8.49) lub z (8.50c), możemy napisać

$$\langle u_{\alpha} | \hat{A} | \psi \rangle = \int d\beta \, \delta(\alpha - \beta) \, \hat{A}^{(u)}(\beta) \, f(\beta)$$

= $\hat{A}^{(u)}(\alpha) \, f(\alpha)$
= $\hat{A}^{(u)}(\alpha) \, \langle u_{\alpha} | \psi \rangle.$ (8.53)

Tak więc, w pewnych wypadkach możliwe jest zapisanie działania operatora \hat{A} w wybranej reprezentacji w postaci zwartej, bez odwoływania się do zapisu dystrybucyjnego – całkowego, jak

w ostatnim członie (8.49), lub w (8.50c). Jeśli więc potrafimy wyznaczyć operator $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ w reprezentacji U (w sensie relacji (8.51)), to możemy element macierzowy w (8.53) wyrazić poprzez bezpośrednie działanie $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ na funkcję falową stanu $|\psi\rangle$ w danej reprezentacji. Znalezienie jawnej postaci $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ – operatora \hat{A} w reprezentacji U często nie jest sprawą ani prostą, ani łatwą. Wymaga to najpierw obliczenia elementu macierzowego $A_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha} | \hat{A} | u_{\beta} \rangle$, a następnie dokonania odpowiednich manipulacji tak, aby otrzymać wzór typu (8.51).

Rozdział 9

Reprezentacje położeniowa i pędowa

9.1 Reprezentacja położeniowa

Reprezentacja położeniowa jest w mechanice kwantowej szczególnie uprzywilejowana i najczęściej używana. Dlatego też z uwagą ją omówimy, poświęcając wiele czasu na dokładne omówienie i wyprowadzenie niuansów pojawiających się w praktycznej pracy nad różnymi zagadnieniami mechaniki kwantowej. Aby unaocznić sobie pewne aspekty dyskusji możemy myśleć o układzie fizycznym złożonym z pojedynczej, bezspinowej cząstki poruszającej się w polu o potencjale $V(\vec{\mathbf{r}})$.

9.1.1 Definicja reprezentacji położeniowej

Reprezentację położeniową budujemy jako zbiór wektorów własnych obserwabli $\hat{\mathbf{R}}$ – operatora położenia cząstki, który z założenia jest hermitowski. Jego zagadnienie własne zapiszemy w postaci

$$\hat{\mathbf{R}} | u_{\vec{\mathbf{r}}} \rangle = \vec{\mathbf{r}} | u_{\vec{\mathbf{r}}} \rangle. \tag{9.1}$$

Operator $\hat{\mathbf{R}}$ jest wektorowy, w tym sensie, że stanowi trójkę operatorów $\hat{\mathbf{R}} = (X, Y, Z) = (X_1, X_2, X_3)$ – po jednym dla każdej ze współrzędnych w zwykłej przestrzeni położeń. Możemy więc alternatywnie napisać

$$X_j | u_{\vec{\mathbf{r}}} \rangle = x_j | u_{\vec{\mathbf{r}}} \rangle, \qquad j = 1, 2, 3.$$

$$(9.2)$$

gdzie x_j to składowe położenia cząstki, to jest $\vec{\mathbf{r}} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3$. Stwierdzenie, że wektor $\vec{\mathbf{r}}$ (jak w równaniu (9.1)) jest wartością własną operatora $\hat{\mathbf{R}}$ rozumiemy więc w sensie trzech równań (9.2) – dla każdej składowej położenia oddzielnie.

W równaniu (9.1) wektor $\vec{\mathbf{r}}$ pełni dwojaką rolę. Z jednej strony jest to wartość własna operatora położenia – $\vec{\mathbf{r}}$ stanowi więc możliwy wynik pomiaru położenia cząstki. Z drugiej strony, wektor ten jest indeksem numerującym (w sposób ciągły) wektory własne $|u_{\vec{\mathbf{r}}}\rangle$ operatora położenia.

Wektory własne operatora hermitowskiego $\hat{\mathbf{R}}$ tworzą bazę (reprezentację) w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} – przestrzeni stanów cząstki bezspinowej. A zatem utożsamiamy wprowadzoną wcześniej bazę { $|u_{\alpha}\rangle$ } z wektorami { $|u_{\vec{r}}\rangle$ }, zaś wektor $\vec{\mathbf{r}} \in \mathbb{R}^3$ przejmuje rolę ciągłego indeksu α . Wprowadzimy ogólnie przyjętą notację, oznaczając wektor $|u_{\vec{r}}\rangle$ po prostu jego "numerem", a więc pisząc

$$|u_{\vec{\mathbf{r}}}\rangle \equiv |\vec{\mathbf{r}}\rangle \quad \text{oraz} \quad \hat{\mathbf{R}} |\vec{\mathbf{r}}\rangle = \vec{\mathbf{r}} |\vec{\mathbf{r}}\rangle.$$

$$(9.3)$$

Stosując jednak taką notację musimy pamiętać, że wektor $\vec{\mathbf{r}}$ jest wartością własną operatora $\hat{\mathbf{R}}$, a zatem jest zwykłym wektorem położenia cząstki. Natomiast $|u_{\vec{\mathbf{r}}}\rangle \equiv |\vec{\mathbf{r}}\rangle$ jest wektorem z przestrzeni Hilberta, a więc zupełnie innym obiektem matematycznym.

Tak wybraną reprezentację nazwiemy reprezentacją położeniową. Zbiór wektorów $\{ | \vec{\mathbf{r}} \rangle \} \in \mathcal{H}$ tworzy w przestrzeni Hilberta bazę ciągłą (numerowaną przez ciągły indeks). Wektor $\vec{\mathbf{r}}$ jest teraz (zamiast α) indeksem, więc zachodzą odpowiedniości

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha \longrightarrow \int d^3 r, \qquad \delta(\alpha - \beta) \longrightarrow \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}').$$
(9.4)

Będziemy więc nadal mieć do czynienia z całkami i deltami Diraca. Całkę $\int d^3r$, o ile nie są zaznaczone granice całkowania, rozumiemy jako całkę po całym obszarze dostępnym dla cząstki. Obszar taki zawiera się w \mathbb{R}^3 , może być podzbiorem całej przestrzeni lub też całą przestrzenią i zastępuje zbiór indeksów \mathcal{I} .

Wektory $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ muszą tworzyć bazę ortonormalną i zupełną (por. (8.2) i (8.6)). Przyjmujemy, że z założenia są spełnione relacje

$$\langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle = \delta(\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2) - \text{ortonormalność}, \qquad (9.5a)$$
$$\int d^3r | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | = \hat{\mathbf{1}} - \text{zupełność (tzw. rozkład jedynki)}. \qquad (9.5b)$$

Na zakończenie tego paragrafu wypiszmy element macierzowy operatora położenia w reprezentacji położeniowej. Z (9.3) oraz (9.5a) mamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \hat{\mathbf{R}} | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \vec{\mathbf{r}}_2 | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{r}}_2 \langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{r}}_2 \,\delta(\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2), \qquad (9.6)$$

gdzie $\vec{\mathbf{r}}_2$ – trójka liczb będąca wartością własną operatora $\hat{\mathbf{R}}$ może być wyniesiona na zewnątrz iloczynu skalarnego. Widzimy więc, że obliczenie elementu macierzowego operatora położenia w reprezentacji położeniowej jest bardzo proste. Wyrażenie (9.6) zawiera deltę Diraca. Jeśli zestawimy je z (8.51), to stwierdzimy, że możemy się spodziewać uproszczeń rachunkowych.

9.1.2 Funkcje falowe w reprezentacji położeniowej

Dowolny stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ zapisujemy w wybranej reprezentacji (rozkładamy w bazie)

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbf{1}} |\psi\rangle = \int d^3r |\vec{\mathbf{r}}\rangle \langle \vec{\mathbf{r}} |\psi\rangle.$$
(9.7)

Zgodnie z definicją (8.47) wielkość

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \psi(\vec{\mathbf{r}}), \tag{9.8}$$

nazwiemy funkcją falową stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej.

Przenosi się tu cała, omawiana w poprzednich rozdziałach interpretacja funkcji falowej. Według probabilistycznej interpretacji wzoru (8.47), $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ – funkcja falowa stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej, określa amplitudę gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w stanie $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$, tj. w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$. Mówimy tu znów o gęstości, bo mamy do czynienia z reprezentacją ciągłą.

Zbadajmy normowanie stanu $|\psi\rangle$. Bierzemy iloczyn skalarny stanu $|\psi\rangle$ z samym sobą, korzystamy z rozkładu jedynki (9.5b) i stosujemy oznaczenie (9.8), otrzymując

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{1} | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r \langle \psi | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle^* \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r \psi^* (\vec{\mathbf{r}}) \psi (\vec{\mathbf{r}}).$$

$$(9.9)$$

A zatem funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ musi być funkcją całkowalną w kwadracie. Jeżeli tylko $\langle \psi | \psi \rangle$ jest skończone, to można przeprowadzić normowanie funkcji falowej. Oczywiście, żądając aby $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ otrzymujemy z (9.9) standardowy warunek normalizacyjny dla funkcji falowej (w reprezentacji położeniowej). Widzimy więc, że przenoszą tu się, i to bez żadnego problemu, wszelkie znane nam już własności funkcji falowych. Uzasadnia to nazewnictwo i notację wprowadzone w (9.8).

9.1.3 Operatory w reprezentacji położeniowej

Formalne (abstrakcyjne) operatory działają w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Jeśli więc dwa stany $|\psi'\rangle$, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ są związane ze sobą relacją $|\psi'\rangle = \hat{A} |\psi\rangle$, wówczas odpowiednie funkcje falowe w reprezentacji położeniowej spełniają związek wynikły, z zaadaptowania do aktualnych potrzeb, relacji (8.49) lub (8.50). Dokonując odpowiednich podstawień otrzymujemy

$$\psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi' \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{A} | \psi \rangle$$

=
$$\int d^3 r_1 \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{A} | \vec{\mathbf{r}}_1 \rangle \psi(\vec{\mathbf{r}}_1).$$
 (9.10)

A więc tak jak w ogólnym przypadku, do określenia jak działa operator \hat{A} na funkcje falowe w reprezentacji położeniowej, niezbędne są elementy macierzowe $\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{A} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$ obliczone w tejże reprezentacji.

Operator położenia

Operator położenia działając na stan $|\psi\rangle$ produkuje pewien nowy stan $|\psi'\rangle$, to jest $|\psi'\rangle = \hat{\mathbf{R}} |\psi\rangle$. Nietrudno jest znaleźć związek między odpowiednimi funkcjami falowymi w reprezentacji położeniowej. Na podstawie (9.6), z (9.10) dostajemy

$$\psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi' \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r_1 \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{R}} | \vec{\mathbf{r}}_1 \rangle \langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r_1 \vec{\mathbf{r}}_1 \, \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}_1) \langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \psi \rangle$$

$$= \vec{\mathbf{r}} \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$$

$$= \vec{\mathbf{r}} \, \psi(\vec{\mathbf{r}})$$
(9.11)

Działanie operatora położenia $\hat{\mathbf{R}}$, "przeniesione" do przestrzeni funkcji falowych sprowadza się do mnożenia $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ przez wektor położenia. Ze wzoru tego widzimy, że operator $\hat{\mathbf{R}}$ spełnia ogólny warunek (8.52). Wobec tego, na podstawie (9.11) i (8.53) możemy odczytać operator położenia w reprezentacji położeniowej

$$\hat{\mathbf{R}}^{(r)} = \vec{\mathbf{r}}, \tag{9.12}$$

co bynajmniej nie jest wynikiem nieoczekiwanym.

9.1.4 Operator pędu w reprezentacji położeniowej

Skorzystamy ponownie z ogólnego podejścia opisanego wzorem (8.49), lub (8.50). Rozważymy operator pędu $\hat{\mathbf{P}}$, dla którego interesuje nas element macierzowy $\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$. Niestety w tym przypadku nie ma z góry zdefiniowanego działania operatora pędu na stany bazy położeniowej, musimy więc zająć się obliczeniami.

Jak pamiętamy mechanikę kwantową można konstruować zastępując klasyczne nawiasy Poissona wielkości fizycznych przez komutatory (pomnożone przez $i\hbar$) odpowiednich operatorów kwantowo-mechanicznych. Dlatego też, jako punkt wyjścia przyjmujemy kanoniczną relacje komutacyjną (3.104c) dla składowych operatorów położenia i pędu:

$$[X_j, P_k] = i\hbar\delta_{jk}.\tag{9.13}$$

Biorąc teraz element macierzowy
 $\langle \vec{\mathbf{r}} \mid \cdot \mid \vec{\mathbf{r}}^{\,\prime} \rangle$ obu stron relacji komutacyjnej, dostajemy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | [X_j, P_k] | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = i\hbar \delta_{jk} \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = i\hbar \, \delta_{jk} \, \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'), \qquad (9.14)$$

gdzie skorzystaliśmy z relacji ortonormalności (9.5a). Z drugiej strony obliczamy element macierzowy komutatora, otrzymując

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | [X_j, P_k] | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | (X_j P_k - P_k X_j) | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = (x_j - x'_j) \langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$$

$$(9.15)$$

co wynika z równania własnego (9.2)i jego sprzężenia hermitowskiego. Porównując obie uzyskane relacje mamy

$$\delta_{jk}\delta(\vec{\mathbf{r}}-\vec{\mathbf{r}}') = -\frac{i}{\hbar} (x_j - x_j') \langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$$
(9.16)

W dalszych obliczeniach wykorzystamy twierdzenie, którego dowód podany jest w Uzupełnieniach.

Twierdzenie 9.1 Delta-funkcja Diraca ma następującą własność

$$\delta_{jk}\delta(\vec{\mathbf{r}}) = -x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{\mathbf{r}}). \tag{9.17}$$

Wykorzystując tezę (9.17) po lewej stronie równania (9.16) piszemy

$$-(x_j - x'_j) \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') = -\frac{i}{\hbar} (x_j - x'_j) \langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \vec{\mathbf{r}}' \rangle, \qquad (9.18)$$

skąd po skróceniu, otrzymujemy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \,\delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') = i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_k} \,\delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}').$$
(9.19)

Należy pamiętać, że wyrażenie to ma sens jedynie w ramach teorii dystrybucji, tj. w sensie formuły (8.49), gdzie element macierzowy operatora występuje pod znakiem całki.

Obliczony element macierzowy operatora pędu w reprezentacji położeniowej wykorzystamy w celu znalezienia wyrażenia $\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \psi \rangle$ (por. reguła (8.49)). Dostajemy więc

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \psi \rangle = \int d^3 r' \langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \vec{\mathbf{r}}' \rangle \langle \vec{\mathbf{r}}' | \psi \rangle = i\hbar \int d^3 r' \left[\frac{\partial}{\partial x'_k} \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \right] \psi(\vec{\mathbf{r}}').$$

$$(9.20)$$

Całkę obliczamy przez części. Człon brzegowy (powierzchniowy) musi znikać, bowiem funkcja falowa na granicy obszaru jest równa zeru. A więc dalej

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \psi \rangle = -i\hbar \int d^3 r' \,\delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \,\frac{\partial}{\partial x'_k} \,\psi(\vec{\mathbf{r}}') = -i\hbar \,\frac{\partial}{\partial x_k} \,\psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.21)

Element macierzowy operatora pędu w reprezentacji położeniowej zawierał deltę Diraca, tak jak to rozważaliśmy w ogólnym przypadku (8.51). Udało się nam dokonać takich przekształceń, że doprowadziliśmy do formuły mającej ogólny kształt wzoru (8.53). Wobec tego możemy napisać

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \psi \rangle = P_k^{(r)} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.22)$$

a stąd, wobec dowolności funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}})$, wynika już konkretna postać operatora pędu w reprezentacji położeniowej. Zauważmy, że jesteśmy tu w zgodzie z ogólną notacją zaproponowaną we wzorach (8.50). Tak więc mamy

$$P_k^{(r)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \qquad k = 1, 2, 3, \tag{9.23}$$

czego zresztą należało oczekiwać. Teraz jednak, uzyskana postać operatora pędu w reprezentacji położeniowej została wyprowadzona z reguły komutacyjnej, a nie przyjęta jako postulat. W tym przypadku udało nam się pozbyć całek, możliwy jest zwarty zapis działania operatora pędu. Jest to więc specyficzna ilustracja relacji (8.50) gdzie sens dystrybucyjny zniknął.

9.1.5 Zasada odpowiedniości w reprezentacji położeniowej

W powyższych rozważaniach wykazaliśmy, że w reprezentacji położeniowej działanie operatorów położenia i pędu na dowolną funkcję falową wyraża się wzorami

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \hat{\mathbf{R}}^{(r)} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \vec{\mathbf{r}} \psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.24a)$$

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \hat{\mathbf{P}}^{(r)} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \nabla \psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.24b)$$

a więc działanie operatora położenia na $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ sprowadza się do mnożenia przez wektor, zaś działanie operatora pędu do różniczkowania względem zmiennych przestrzennych.

Nietrudno jest zastosować te same argumenty co poprzednio do potęg operatorów położenia i pędu. Na przykład, stosując dwukrotnie rozkład jedynki, dla kwadratu operatora pędu mamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} \, | \, \hat{\mathbf{P}}^2 \, | \, \psi \, \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \, \langle \, \vec{\mathbf{r}} \, | \, \hat{\mathbf{P}} \, | \, \vec{\mathbf{r}}_1 \, \rangle \langle \, \vec{\mathbf{r}}_1 \, | \, \hat{\mathbf{P}} \, | \, \vec{\mathbf{r}}_2 \, \rangle \langle \, \vec{\mathbf{r}}_2 \, | \, \psi \, \rangle.$$

$$(9.25)$$

Wstawiając elementy macierzowe w/g (9.19) i wykonując te same, choć coraz bardziej złożone przekształcenia, otrzymamy w końcu

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{P}}^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \left(\hat{\mathbf{P}}^{(r)} \right)^2 \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.26)

A zatem znalaziszy działanie operatorów $\hat{\mathbf{R}}$ i $\hat{\mathbf{P}}$ na funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}})$, możemy już konstruować w reprezentacji położeniowej dowolne inne operatory, będące funkcjami tych dwóch. I tak na przykład dla hamiltonianu \hat{H} , mamy

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{R}}) \xrightarrow{\text{repr. polożeniowa}} \hat{H}^{(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.27)

Rezultat dyskusji możemy oczywiście zapisać w sposób bardziej ogólny, a mianowicie

$$A_{klas}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}) \longrightarrow \hat{A}^{(r)} = \hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\nabla).$$
 (9.28)

W ten sposób, zasada odpowiedniości wprowadzona wcześniej właściwie *ad hoc*, uzyskuje w języku reprezentacji położeniowej rzetelne uzasadnienie formalne. Związek z fizyką klasyczną, polegający na sposobie konstruowania operatorów na podstawie klasycznych wielkości fizycznych, jest kolejnym uzasadnieniem szczególnej roli reprezentacji położeniowej.

9.2 Reprezentacja pędowa

Celem niniejszego podrozdziału jest pokazanie, że reprezentacja położeniowa, choć najczęściej używana, nie jest jedyną możliwą. Omówimy pokrótce reprezentację pędową.

Postępujemy w sposób zupełnie analogiczny do poprzedniego przypadku, dlatego też poniższe rozważania będą już nieco skrótowe. Niech $\hat{\mathbf{P}}$ oznacza wektorowy, a więc złożony z 3 składowych $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z) = (\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3)$ operator pędu (pewnej cząstki). Jego wektory i wartości własne oznaczymy

$$\hat{\mathbf{P}} | u_{\vec{\mathbf{p}}} \rangle \equiv \hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle, \tag{9.29}$$

gdzie jak uprzednio $\vec{\mathbf{p}}$ jest wartością własną operatora $\hat{\mathbf{P}}$, czyli możliwym wynikiem pomiaru pędu cząstki. Oczywiście $\vec{\mathbf{p}} \in \mathbb{R}^3$ i jest zwykłym wektorem. Wektor $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ z przestrzeni Hilberta oznaczamy jego "numerem" (analogicznie jak to zrobiliśmy w (9.3) dla położenia). Stany (wektory) własne operatora hermitowskiego $\hat{\mathbf{P}}$ tworzą w \mathcal{H} bazę, a zatem są ortonormalne i zupełne, tj. spełniają relacje

$$\langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \delta(\vec{\mathbf{p}}_1 - \vec{\mathbf{p}}_2),$$
(9.30a)

$$\int d^3 p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \langle \vec{\mathbf{p}}| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(9.30b)

Zbiór indeksów jest zbiorem ciągłym. Wobec tego, podobnie jak w (9.4) całka po $d\alpha$ przejdzie w całkę względem d^3p , a także $\delta(\alpha - \beta)$ będzie zastąpiona przez $\delta(\vec{\mathbf{p}} - \vec{\mathbf{p}}')$. Tak wybraną w \mathcal{H} reprezentację (bazę) nazwiemy reprezentacją pędową. Postępując dalej, analogicznie jak przy dyskusji reprezentacji położeniowej, otrzymujemy

$$\langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{p}}_2 \langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{p}}_2 \,\delta(\vec{\mathbf{p}}_1 - \vec{\mathbf{p}}_2), \tag{9.31}$$

co oczywiście jest elementem macierzowym operatora pędu w reprezentacji pędowej.

Niech teraz $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym wektorem opisującym stan cząstki. Wówczas (w analogii do (9.7)) możemy napisać

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbf{1}} |\psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \langle \vec{\mathbf{p}} |\psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}).$$
(9.32)

Oczywiście wielkość

$$\langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}), \tag{9.33}$$

nazwiemy funkcją falową (cząstki) w reprezentacji pędowej. Sprawdźmy teraz konsekwencje normowania stanu $|\,\psi\,\rangle.$ A zatem

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3 p \langle \psi | \vec{\mathbf{p}} \rangle \langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle,$$

$$= \int d^3 p \, \tilde{\psi}^*(\vec{\mathbf{p}}) \, \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \int d^3 p \, \left| \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) \right|^2$$
(9.34)

gdzie skorzystaliśmy z rozkładu jedynki (9.30b) w reprezentacji pędowej. Widzimy więc, że zgodnie z ogólnymi wymogami, funkcja falowa $\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}})$ w reprezentacji pędowej jest unormowana do jedności, tak samo jak to było w reprezentacji położeniowej (i zresztą w każdej innej, patrz (8.48) i jego dyskusja). Dlatego też interpretujemy funkcję $\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}})$ jako amplitudę gęstości prawdopodobieństwa tego, że badana cząstka ma pęd w otoczeniu $\vec{\mathbf{p}}$.

Pracując w reprezentacji położeniowej badaliśmy, w jaki sposób w tejże reprezentacji wyrażają się operatory położenia i pędu. Rozważymy ten sam problem w reprezentacji pędowej. Niech więc $|\psi'\rangle = \hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle$. Wobec tego, podobnie jak przy wyprowadzaniu relacji (9.11), w tym wypadku dostajemy

$$\tilde{\psi}'(\mathbf{\vec{p}}) = \langle \mathbf{\vec{p}} | \psi' \rangle = \langle \mathbf{\vec{p}} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \langle \mathbf{\vec{p}} | \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{l}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^{3}p_{1} \langle \mathbf{\vec{p}} | \hat{\mathbf{P}} | \mathbf{\vec{p}}_{1} \rangle \langle \mathbf{\vec{p}}_{1} | \psi \rangle.$$
(9.35)

Korzystając z wyrażenia (9.31) otrzymujemy

$$\tilde{\psi}'(\vec{\mathbf{p}}) = \int d^3 p_1 \, \vec{\mathbf{p}}_1 \, \delta(\vec{\mathbf{p}} - \vec{\mathbf{p}}_1) \, \langle \vec{\mathbf{p}}_1 \, | \, \psi \, \rangle = \vec{\mathbf{p}} \, \langle \vec{\mathbf{p}} \, | \, \psi \, \rangle = \vec{\mathbf{p}} \, \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}})$$
(9.36)

Widzimy więc, że działanie operatora pędu w reprezentacji pędowej sprowadza się do pomnożenia funkcji falowej $\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}})$ przez pęd (wartości własną)

$$\hat{\mathbf{P}}^{(p)} \ \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \vec{\mathbf{p}} \ \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}), \tag{9.37}$$

co jest wynikiem podobnym do relacji (9.11) uzyskanej w reprezentacji położeniowej. Dość żmudne obliczenia doprowadziły nas do wyrażenia (9.23) określającego operator pędu w reprezentacji położeniowej. W dużej mierze analogiczna (nie będziemy więc jej tu podawać) procedura obliczeniowa pozwala znaleźć postać operatora położenia w reprezentacji pędowej. Otrzymujemy wtedy

$$\hat{\mathbf{R}}^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{\mathbf{p}}} = i\hbar \nabla_{\vec{\mathbf{p}}}, \qquad \text{lub} \qquad X_j^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}$$
(9.38)

czyli operator położenia w reprezentacji pędowej to gradient obliczany w przestrzeni pędów $\vec{\mathbf{p}} \in \mathbb{R}^3$.

9.3 Związek między reprezentacjami $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ i $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$

9.3.1 Wprowadzenie

Stanowi fizycznemu $\mid\!\psi\!\!\!\!\rangle\in\mathcal{H}$ przyporządkowaliśmy funkcje falowe

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle - \text{w}$$
 reprezentacji położeniowej, (9.39a)

$$\tilde{\psi}(\mathbf{\vec{p}}) = \langle \mathbf{\vec{p}} | \psi \rangle - \text{w}$$
 reprezentacji pędowej, (9.39b)

przy czym są one współczynnikami rozkładu stanu $|\psi\rangle$ odpowiednio w bazach $\{|\vec{\mathbf{r}}\rangle\}$ i $\{|\vec{\mathbf{p}}\rangle\}$, to znaczy

$$|\psi\rangle = \int d^3r |\vec{\mathbf{r}}\rangle\langle\vec{\mathbf{r}}|\psi\rangle = \int d^3r |\vec{\mathbf{r}}\rangle\psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.40a)$$

$$|\psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle\langle\vec{\mathbf{p}}|\psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle\langle\vec{\psi}(\vec{\mathbf{p}}), \qquad (9.40b)$$

Co więcej, operatory położenia i pędu to

	Reprezentacja		
	położeniowa	pędowa	
operator położenia	$\hat{\mathbf{R}}^{(r)} = ec{\mathbf{r}}$	$X_j^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}$	(9.41)
operator pędu	$P_k^{(r)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$	$\hat{\mathbf{P}}^{(p)} = ec{\mathbf{p}}$	

Nasuwa się więc wniosek, że obie reprezentacje są wzajemnie ściśle powiązane.

Aby dokładnie zbadać ten związek, posłużymy się metodami, które omawialiśmy już w poprzednim rozdziale. Rozważmy $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ – funkcję falową w reprezentacji położeniowej i skorzystajmy z rozkładu jedynki w reprezentacji pędowej

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3 p \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle \langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d^3 p \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}).$$
(9.42)

Postępując teraz "odwrotnie", piszemy

$$\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \langle \vec{\mathbf{p}} | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3 r \langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^3 r \langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3 r \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle^* \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.43)

Z powyższych relacji wynika, że jeżeli tylko znamy wielkość $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$, to możemy sprawnie przejść od reprezentacji pędowej do położeniowej (za pomocą (9.42)), lub na odwrót od położeniowej do pędowej (9.43). Możemy także interpretować iloczyn skalarny $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ jako macierz przejścia od jednej reprezentacji do drugiej.

Zanim przystąpimy do obliczeń $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ zastanówmy się nad sensem fizycznym tej wielkości. Otóż umówiliśmy się nazywać $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ funkcją falową stanu $| \psi \rangle$ w reprezentacji położeniowej. Wobec tego $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ możemy nazwać funkcją falową pędu w reprezentacji położeniowej. Ponieważ $| \vec{\mathbf{p}} \rangle$ to stan własny operatora pędu, więc możemy jeszcze precyzyjniej stwierdzić, że $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ to funkcja własna pędu w reprezentacji położeniowej. Możemy odwrócić rozumowanie i nazwać $\langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle$ funkcją własną położenia w reprezentacji pędowej. Oczywiście zachodzi przy tym relacja

$$\langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle^*.$$
 (9.44)

Co więcej $|\langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle|^2$, zgodnie z interpretacją probabilistyczną, jest

- gęstością prawdopodobieństwa tego, że cząstka mająca pęd $\vec{\mathbf{p}}$ (stan własny) znajduje się w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$ w przestrzeni;
- gęstością prawdopodobieństwa tego, że cząstka znajdująca się w punkcie \vec{r} ma pęd odpowiadający wartości własnej \vec{p} .

Niestety, taka interpretacja sprawia poważne kłopoty, które omówimy po obliczeniu jawnej postaci funkcji $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$.

9.3.2 Funkcje własne pędu w reprezentacji położeniowej

Szukamy więc funkcji własnej pędu w reprezentacji położeniowej, czyli innymi słowy macierzy przejścia między reprezentacjami położeniową a pędową. Oznaczmy dla wygody

$$\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) \equiv \langle \vec{\mathbf{r}} \,|\, \vec{\mathbf{p}}\,\rangle. \tag{9.45}$$

Aby znaleźć tę funkcję, rozważmy element macierzowy powstający przez "obłożenie" zagadnienia własnego pędu (9.29) przez bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |$

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \vec{\mathbf{p}} \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \vec{\mathbf{p}} \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.46)$$

gdzie po prawej wyciągnęliśmy zwykły wektor (wartość własną pędu) przed element macierzowy. Za pomocą relacji (9.22), w której kładziemy $|\psi\rangle = |\vec{\mathbf{p}}\rangle$ otrzymujemy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \hat{\mathbf{P}}^{(r)} \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = -i\hbar \nabla \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.47)$$

Porównując prawe strony dwóch ostatnich równań otrzymujemy równanie różniczkowe

$$-i\hbar \nabla \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \vec{\mathbf{p}} \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.48)

Równanie to ma oczywiste rozwiązanie w postaci

$$\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = N_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \, \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right),$$
(9.49)

gdzie N_0 jest stałą normalizacyjną. Normowanie jest tu jednak sprawą delikatną. Zauważmy bowiem, że z zupełności bazy położeniowej (9.5b) i z normalizacji (9.30a) wynika

$$\int d^3r \left| \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) \right|^2 = \int d^3r \left\langle \vec{\mathbf{p}} \, | \, \vec{\mathbf{r}} \right\rangle \langle \vec{\mathbf{r}} \, | \, \vec{\mathbf{p}} \right\rangle = \left\langle \vec{\mathbf{p}} \, | \, \vec{\mathbf{p}} \right\rangle = \delta(0). \tag{9.50}$$

A więc mamy kłopot. Warto w tym miejscu przypomnieć sobie, że w teorii transformacji Fouriera mamy pożyteczną relację

$$(2\pi)^{3}\delta(\vec{\mathbf{k}}_{1}-\vec{\mathbf{k}}_{2}) = \int d^{3}r \, \exp\left[-i\left(\vec{\mathbf{k}}_{1}-\vec{\mathbf{k}}_{2}\right)\cdot\vec{\mathbf{r}}\right].$$

$$(9.51)$$

Wobec tego, dla naszych funkcji $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ z warunku ortonormalizacji (9.30a) otrzymujemy

$$\delta(\vec{\mathbf{p}}_{1} - \vec{\mathbf{p}}_{2}) = \langle \vec{\mathbf{p}}_{1} | \vec{\mathbf{p}}_{2} \rangle = \int d^{3}r \langle \vec{\mathbf{p}}_{1} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}}_{2} \rangle$$

$$= |N_{0}|^{2} \int d^{3}r \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}}_{1} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}}_{2} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right)$$

$$= |N_{0}|^{2} \int d^{3}r \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\vec{\mathbf{p}}_{1} - \vec{\mathbf{p}}_{2}) \cdot \vec{\mathbf{r}}\right].$$
(9.52)

Druga równość wynika z rozkładu jedynki w reprezentacji położeniowej, a trzecia z (9.49). Zamieniając w elementarny sposób zmienną całkowania $\vec{\mathbf{r}} = \hbar \vec{\mathbf{q}}$ dostajemy

$$\delta(\vec{\mathbf{p}}_{1} - \vec{\mathbf{p}}_{2}) = |N_{o}|^{2} \hbar^{3} \int d^{3}q \exp\left[-i (\vec{\mathbf{p}}_{1} - \vec{\mathbf{p}}_{2}) \cdot \vec{\mathbf{q}}\right] = |N_{o}|^{2} \hbar^{3} (2\pi)^{3} \delta(\vec{\mathbf{p}}_{1} - \vec{\mathbf{p}}_{2})$$
(9.53)

A więc widzimy, że stała normalizacyjna wynosi

$$|N_o|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \implies N_o = \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}.$$
(9.54)

Wybieramy fazę globalną równą zeru. Tym samym funkcje własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej są postaci

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right).$$
 (9.55)

Zgodnie z wprowadzoną interpretacją, możemy na wielkość $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ spojrzeć dwojako. Po pierwsze, jest to funkcja własna pędu w reprezentacji położeniowej, bowiem $| \vec{\mathbf{p}} \rangle$ jest stanem własnym pędu. Po drugie, jest to element macierzowy macierzy przejścia pomiędzy reprezentacją położeniową a pędową (relacje (9.42) oraz (9.43)).

Łatwo jest sprawdzić, że powyższa funkcja rzeczywiście jest funkcją własną pędu w reprezentacji położeniowej. Istotnie, zgodnie z przepisem (9.22)

$$\hat{P}^{(r)}\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \nabla \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \\
= -i\hbar \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \\
= \vec{\mathbf{p}} \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}),$$
(9.56)

tak jak być powinno.

9.3.3 Zmiana reprezentacji – pary fourierowskie

Do tej pory pracowaliśmy w reprezentacji położeniowej, w której stan $|\psi\rangle$ reprezentujemy za pomocą funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}) \equiv \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$. Chcemy teraz stan $|\psi\rangle$ przedstawić w reprezentacji pędowej. Korzystamy ze wzoru (9.43), gdzie podstawiamy $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$, a zatem

$$\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \int d^3 r \; \varphi_{\vec{\mathbf{p}}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 r \; \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \; \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(9.57)

I na odwrót, przechodzimy od reprezentacji pędowej do położeniowej, więc na mocy (9.42) otrzymujemy

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3 p \,\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) \,\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p \,\exp\left(\frac{i}{\hbar} \,\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}).$$
(9.58)

Wnioskujemy więc, że funkcje falowe stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacjach położeniowej i pędowej stanowią parę transformat Fouriera. Jeśli wobec tego znamy skądinąd (np. z rozwiązania równania Schrödingera) funkcję falową cząstki w reprezentacji położeniowej, to za pomocą transformaty (9.57) znajdziemy odpowiednią funkcję falową w reprezentacji pędowej. Transformata (9.58) zapewnia zaś przejście odwrotne – od pędowej funkcji falowej do zwykłej, tj. do reprezentacji położeniowej.

9.3.4 Cząstka swobodna

Funkcje falowe $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ interpretowaliśmy (w reprezentacji położeniowej) jako funkcje własne pędu, albo jako współczynniki przejścia pomiędzy reprezentacjami $| \vec{\mathbf{r}} \rangle$ i $| \vec{\mathbf{p}} \rangle$. Możemy jednak nadać tym funkcjom jeszcze inną interpretację.

Rozważmy mianowicie cząstkę swobodną (bezspinową, o masie m), której hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m}.\tag{9.59}$$

Zbadajmy stacjonarne równanie Schrödingera, czyli zagadnienie własne dla hamiltonianu

$$\hat{H} | \phi \rangle = E | \phi \rangle \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} | \phi \rangle = E | \phi \rangle, \tag{9.60}$$

które w reprezentacji położeniowej przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi(\vec{\mathbf{r}}) = E\phi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (9.61)$$

co oczywiście wynika np. z (9.26). Zamiast rozwiązywać równanie różniczkowe (9.61) możemy postąpić inaczej. Drugie z równań (9.60) zapiszemy jako

$$\hat{\mathbf{P}}^2 |\phi\rangle = 2mE |\phi\rangle, \tag{9.62}$$

co stanowi równanie własne dla kwadratu operatora pędu. Ponieważ zaś $\hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$, więc natychniast mamy $\hat{\mathbf{P}}^2 | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \vec{\mathbf{p}}^2 | \vec{\mathbf{p}} \rangle$. Zatem stan $| \phi \rangle$ jest stanem własnym pędu proporcjonalnym do stanu $| \vec{\mathbf{p}} \rangle$. A więc po podstawieniu do (9.62) (stała proporcjonalności i tak się skraca) mamy

$$\vec{\mathbf{p}}^2 | \vec{\mathbf{p}} \rangle = 2mE | \vec{\mathbf{p}} \rangle. \tag{9.63}$$

Wnioskujemy stąd, że stan $| \, \vec{\mathbf{p}} \, \rangle$ jest nie tylko stanem własnym pędu, ale także stanem własnym hamiltonianu (energii) swobodnej cząstki odpowiadającym energii $E = \vec{\mathbf{p}}^2/2m$.

Przechodząc do reprezentacji położeniowej stwierdzamy, że funkcja falowa

$$\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right)$$
(9.64)

jest funkcją własną pędu oraz funkcją własną energii swobodnej cząstki, przy czym $E = \vec{\mathbf{p}}^2/2m$. Zwróćmy uwagę, że energia E jest zdegenerowana, bo odpowiadają jej funkcje własne (9.64), w których energia określa jedynie wartość $p = |\vec{\mathbf{p}}|$, zaś kierunek wektora pędu jest dowolny.

9.3.5 Kłopoty interpretacyjne

Normując funkcję własną pędu $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ (w reprezentacji położeniowej) natrafiliśmy na kłopoty. Odwołaliśmy się do "sztuczek" z teorii dystrybucji i transformacji Fouriera. Niestety nie są to jedyne kłopoty. Zgodnie z przyjętą interpretacją $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że cząstka o pędzie $\vec{\mathbf{p}}$ zostanie znaleziona w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$. Wydaje się to być w porządku, dopóki nie uświadomimy sobie, że

$$\left|\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}})\right|^2 = \left|\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \, \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right)\right|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3},\tag{9.65}$$

więc całka z gęstości prawdopodobieństwa po całej przestrzeni \mathbb{R}^3 daje nieskończoność. Cały kłopot w tym, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w całej przestrzeni powinno być równe 1. Zanim przejdziemy do dalszej dyskusji, warto poczynić dwie uwagi.

Po pierwsze, zasada nieoznaczoności mówi, że jeśli cząstka ma ściśle określony pęd (o rozmyciu dążącym do zera), to rozmycie jej położenia powinno dążyć do nieskończoności. W tym więc sensie nasz kłopot może wydawać się niewielki. Po drugie, jeśli będziemy całkować gęstość prawdopodobieństwa (9.65) po skończonej objętości (nie wprowadzając żadnych innych modyfikacji), to wynik całkowania powinien być skończony, można więc mieć nadzieję, że jakoś uda się przeprowadzić normowanie prawdopodobieństwa.

Spróbujmy teraz uzmysłowić sobie, skąd wzięły się problemy. Wprowadzając reprezentację $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ (a potem szukając związków z reprezentacją $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$) przyjęliśmy milcząco, że wartości własne pędu tworzą zbiór ciągły, czego konsekwencją jest relacja ortonormalizacyjna (9.30a) zawierająca deltę Diraca zamiast delty Kroneckera i z której korzystaliśmy w (9.52). Innymi słowy przyjęliśmy, że operator pędu ma widmo ciągłe. Oczywiście to samo dotyczy widma energii, gdy traktujemy $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}})$ jako funkcję własną hamiltonianu cząstki swobodnej. Operatory mające widmo ciągłe występują w różnych zagadnieniach fizycznych i sprawiają trudności podobne do omawianych tutaj. Nie jest naszym celem dyskutowanie matematycznych aspektów tych trudności. Rozwiązuje się je zazwyczaj technikami zbliżonymi do tutaj zastosowanych, tj. (mówiąc w uproszczeniu)) przez odwołanie się do teorii dystrybucji i transformacji Fouriera. Mamy jednak wtedy do czynienia z nienormowalnymi (w sensie relacji (9.65)) funkcjami falowymi. Jak poradzić sobie z ich interpretacją fizyczną?

Jeden ze sposobów przenosimy z fizyki klasycznej, gdzie często opisujemy fale za pomocą tzw. fal płaskich typu $\exp(i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}-i\omega t)$, które rozciągają się w całej przestrzeni i także są kłopotliwe (bo np. traktując je ściśle – niosą nieskończoną energię). Wyjście z kłopotu polega na cichym założeniu, że fale płaskie stanowią składowe pakietów falowych. Podobnie możemy postępować w mechanice kwantowej, po cichu myśląc o funkcjach $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}})$ jako o składowych pakietu falowego. Matematyczna analiza pakietów bywa żmudna i dosyć uciążliwa. Funkcje $\varphi_{\vec{\mathbf{p}}}(\vec{\mathbf{r}})$ są zaś proste i łatwo poddają się manipulacjom matematycznym. Wygodnie jest się więc nimi posługiwać

przyjmując, że w końcu dokonamy ich superpozycji tworząc pakiety falowe. Pakiet falowy tworzy funkcję normowalną funkcję falową i jego interpretacja probabilistyczna nie sprawia już żadnych kłopotów. Co więcej, pakiet charakteryzuje się skończonymi rozmyciami pędu i położenia, co jest w pełni zgodne z zasadą nieoznaczoności.

Innym sposobem ominięcia omawianych trudności interpretacyjnych jest rozważanie układów fizycznych w skończonej objętości (w pudle o objętości \mathcal{V}). Metoda ta nie tylko (jak już wskazywaliśmy) ogranicza obszar dostępny dla cząstki, lecz także na ogół prowadzi do widma dyskretnego, czyli pozwala uniknąć problemów z widmem ciągłym. Funkcje falowe są wówczas normowalne. Przykładem może być cząstka w nieskończenie głębokiej jamie potencjału, gdzie żadne kłopoty się nie pojawiają.

Podsumowując, stwierdzamy, że funkcje falowe $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ mogą być pożytecznym narzędziem matematycznym (tak samo jak fale płaskie w fizyce klasycznej), a z ich interpretacją radzimy sobie w któryś z omówionych sposobów.

Rozdział 10

Zupełny zbiór obserwabli komutujących

10.1 Twierdzenia matematyczne

Lemat 10.1 Jeśli dwa operatory \hat{A} i \hat{B} komutują i jeśli $|\psi\rangle$ jest stanem własnym \hat{A} , to wektor $|\psi'\rangle = \hat{B}|\psi\rangle$ jest także stanem własnym \hat{A} odpowiadającym tej samej wartości własnej.

$$\left\{ \begin{array}{cc} \hat{A}|\psi\rangle &= \lambda |\psi\rangle \\ [\hat{A}, \hat{B}] &= 0 \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{cc} \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) &= \lambda (\hat{B}|\psi\rangle) \end{array} \right\}.$$
(10.1)

Dowód. Bezpośrednio z założeń, przez prosty rachunek

$$\hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}\lambda|\psi\rangle = \lambda(\hat{B}|\psi\rangle), \qquad (10.2)$$

gdzie w drugiej równości skorzystaliśmy z komutacji operatorów \hat{A} i \hat{B} . Zwróćmy tu uwagę na dwa możliwe przypadki.

• Wartość własna λ jest niezdegenerowana. Wówczas $|\psi\rangle$ jest jedynym wektorem własnym. Skoro $\hat{B}|\psi\rangle$ jest też wektorem własnym (przy tej samej wartości własnej) to musi być proporcjonalny do $|\psi\rangle$, to znaczy

$$\hat{B}|\psi\rangle = \mu|\psi\rangle. \tag{10.3}$$

A więc w tym wypadku wektor $|\psi\rangle$ jest także stanem własnym operatora B.

• Wartość własna λ jest zdegenerowana, więc w przestrzeni \mathcal{H} odpowiada jej podprzestrzeń \mathcal{H}_{λ} o wymiarze $g_{\lambda} > 1$. Wektor $\hat{B} | \psi \rangle$ odpowiada tej samej wartości własnej, a więc musi leżeć w podprzestrzeni \mathcal{H}_{λ} . Jedyne co możemy stwierdzić to, że jeśli wartość własna λ operatora \hat{A} jest zdegenerowana, to wektor

$$\hat{B} | \psi \rangle \in \left\{ \begin{array}{c} \operatorname{Podprzestrzen} \mathcal{H}_{\lambda} \operatorname{rozpięta} \\ \operatorname{przez wektory własne} \hat{A} \\ \operatorname{odpowiadające zdegenerowanej} \\ \operatorname{wartości własnej } \lambda \operatorname{operatora} \hat{A} \end{array} \right\}.$$
(10.4)

Działanie \hat{B} na wektor własny $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\lambda}$ operatora \hat{A} nie wyprowadza go poza tę podprzestrzeń. Mówimy, że podprzestrzeń \mathcal{H}_{λ} jest inwariantna względem \hat{B} . **Lemat 10.2** Jeśli dwie obserwable \hat{A} i \hat{B} komutują i jeśli $|\psi_1\rangle$ oraz $|\psi_2\rangle$ są dwoma wektorami własnymi \hat{A} należącymi do różnych wartości własnych, to element macierzowy $\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle$ jest zerem

$$\begin{cases}
\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \\
\hat{A} | \psi_1 \rangle = \lambda_1 | \psi_1 \rangle \\
\hat{A} | \psi_2 \rangle = \lambda_2 | \psi_2 \rangle \\
\lambda_1 \neq \lambda_2
\end{cases} \implies \langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = 0.$$
(10.5)

Dowód. Na mocy poprzedniego twierdzenia, z komutacji operatorów \hat{A} i \hat{B} wynika, że $\hat{B} | \psi_2 \rangle$ jest wektorem własnym \hat{A} należącym do wartości własnej λ_2 . Wektory własne operatora \hat{A} odpowiadające λ_2 są ortogonalne do wektorów własnych należących do λ_1 . Stąd teza.

Twierdzenie 10.1 Jeśli dwie obserwable komutują, to w przestrzeni stanów można skonstruować bazę ortonormalną wspólną dla obu obserwabli.

Uzasadnienie. Przedstawimy tu intuicyjne rozważania, a nie w pełni ścisły dowód. Załóżmy, dla uproszczenia, że operator \hat{A} ma widmo dyskretne, a więc

$$\hat{A}|u_n^i\rangle = a_n|u_n^i\rangle \tag{10.6}$$

gdzie $n = 1, 2, \ldots$, oraz $i = 1, 2, \ldots, g_n$ (g_n jest stopniem degeneracji wartości własnej a_n). Ponieważ \hat{A} jest obserwablą, więc wektory $|u_n^i\rangle$ tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni stanów \mathcal{H} . Zbiory wektorów $\{|u_n^i\rangle\}_{i=1,2,\ldots,g_n}$ dla kolejnych n rozpinają podprzestrzenie \mathcal{H}_n , na które jest podzielona cała przestrzeń stanów. Wiemy, że operator \hat{B} komutujący z \hat{A} działając na wektory z \mathcal{H}_n nie "'wychodzi"' z niej,

$$\hat{B} \mathcal{H}_n \in \mathcal{H}_n.$$

Wiemy także z poprzedniego lematu, że

$$\langle u_m^i | \hat{B} | u_n^j \rangle = 0, \quad \text{dla } m \neq n.$$
 (10.8)

Gdy jednakm=nto relacja ta już na ogół nie jest spełniona. Oznacza to, że macierz reprezentująca operator \hat{B} ma kształt blokowy



(10.9)

Zaznaczone bloki są podmacierzami kwadratowymi o wymiarze $g_n \times g_n$. Bloki numerowane indeksem n mogą oczywiście mieć różne rozmiary. Mamy teraz dwa przypadki.

Wartość własna a_n jest niezdegenerowana, dim $\mathcal{H} = 1$ (indeks górny przy $|u_n^i\rangle$ jest zbyteczny). Odpowiedni blok w macierzy obserwabli \hat{B} jest wymiaru 1×1 . Wektor własny obserwabli \hat{A} jest jednocześnie wektorem własnym obserwabli \hat{B} , tak samo jak w (10.3). Drugi przypadek zachodzi, gdy wartość własna a_n jest g_n -krotnie zdegenerowana. Blok w macierzy (10.9) ma wymiar $g_n \times g_n$. Wektory $|u_n^i\rangle$ rozpinające podprzestrzeń \mathcal{H}_n są wektorami własnymi obserwabli \hat{A} , lecz na ogół nie są wektorami własnymi \hat{B} . Utwórzmy wektor $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ jako dowolną kombinację wektorów rozpinających tę podprzestrzeń. Działanie operatora \hat{A} na $|\psi_n\rangle$ to (por. (3.49)

$$\hat{A} | \psi_n \rangle = \hat{A} \left(\sum_{i=1}^{g_n} c_i | u_n^i \rangle \right) = \sum_{i=1}^{g_n} c_i \hat{A} | u_n^i \rangle$$
$$= \sum_{i=1}^{g_n} c_i a_n | u_n^i \rangle = a_n \left(\sum_{i=1}^{g_n} c_i | u_n^i \rangle \right) = a_n | \psi_n \rangle,$$
(10.10)

nie zmienia tej kombinacji poza przemnożeniem przez liczbę. Oznacza to, że w podprzestrzeni \mathcal{H}_n działanie operatora \hat{A} można przedstawić jako $a_n \hat{I}_n$, gdzie \hat{I}_n jest macierzą jednostkową "'obciętą"' do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Innymi słowy, dowolny wektor z \mathcal{H}_n jest wektorem własnym \hat{A} . Jakkolwiek wybierzemy bazę (ortonormalną) w \mathcal{H}_n , to zbudowany z niej wektor zawsze będzie stanem własnym \hat{A} należącym do wartości własnej a_n . Wnioskujemy więc, że w podprzestrzeni \mathcal{H}_n rozpiętej przez $\{|u_n^i\rangle\}_{i=1,2,...,g_n}$ można wybrać inną bazę. Operator \hat{B} działając na wektor z \mathcal{H}_n nie wyprowadza go z tej podprzestrzeni. Operator \hat{B} jest hermitowski, a więc rozważając jego "obcięcie" do podprzestrzeni \mathcal{H}_n stwierdzamy, że można do zdiagonalizować. A zatem, możemy w \mathcal{H}_n znaleźć bazę (ortonormalną) $\{|\varphi_n^i\rangle\}_{i=1,2,...,g_n}$, złożoną z wektorów własnych obserwabli \hat{B}

$$\hat{B} | \varphi_n^i \rangle = b_i^{(n)} | \varphi_n^i \rangle.$$
(10.11)

Każdy $|\varphi_n^i\rangle \in \mathcal{H}_n$ jest jakąś kombinacją liniową wektorów "starej bazy" $\{|u_n^i\rangle\}_{i=1,2,\ldots,g_n}$. Na mocy relacji (10.10) stwierdzamy, że każdy $|\varphi_n^i\rangle$ jest nadal wektorem własnym \hat{A} odpowiadającym wartości własnej a_n . Postępowanie to możemy zastosować w każdej z podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Tak skonstruowane wektory $|\varphi_n^i\rangle$ dla kolejnych n i odpowiadających im $i = 1, 2, \ldots, g_n$ są wektorami własnymi zarówno obserwabli \hat{A} jak i \hat{B} , a także stanowią bazę ortonormalną w całej przestrzeni \mathcal{H} . Podsumowując stwierdzamy

- Przestrzeń \mathcal{H} dzielimy na podprzestrzenie \mathcal{H}_n podprzestrzenie własne obserwabli \hat{A} odpowiadające wartościom własnym a_n .
- Każda z podprzestrzeni \mathcal{H}_n jest inwariantna względem obserwabli \hat{B} komutującej z \hat{A} . W \mathcal{H}_n znajdujemy bazę złożoną z wektorów własnych \hat{B} .
- Tak podzielony zbiór wektorów $\{ | \varphi_n^i \rangle \}$ dla $n = 1, 2, ...; i = 1, 2, ..., g_n$ jest bazą ortonormalną w \mathcal{H} złożoną z wektorów własnych wspólnych dla obserwabli \hat{A} i \hat{B} .

Tak więc twierdzenie jest uzasadnione. \blacksquare

Zwróćmy uwagę, że uzasadniając twierdzenie milcząco przyjęliśmy, że wartości własne $b_i^{(n)}$ obserwabli \hat{B} w \mathcal{H}_n są niezdegenerowane. Założenie to upraszcza rozważania, ale nie jest konieczne, bo zawsze można w \mathcal{H}_n znaleźć bazę złożoną z wektorów własnych \hat{B} , będących jednocześnie wektorami własnymi \hat{A} . Bloki w macierzy (10.9) wynikają z podziału na podprzestrzenie przez operator \hat{A} . Jeśli wartości własne \hat{B} w \mathcal{H}_n są zdegenerowane to wówczas każdy z bloków będzie podzielony na podbloki, niekoniecznie o rozmiarze 1×1. Dlatego też dla komutujących obserwabli \hat{A} i \hat{B} będziemy pisali

$$\hat{A} | \varphi_{np}^i \rangle = a_n | \varphi_{np}^i \rangle \tag{10.12a}$$

$$\hat{B} | \varphi_{np}^i \rangle = b_p | \varphi_{np}^i \rangle. \tag{10.12b}$$

Indeksy n i p rozróżniają wartości własne obu obserwabli. Możemy powiedzieć, że indeks n numeruje bloki (wynikłe z degeneracji wartości własnej a_n), indeks p numeruje podbloki dla

danego n. Górny indeks i jest potrzebny jeśli podbloki mają wymiar większy niż 1×1 , tj. gdy wartości własne \hat{B} są nadal zdegenerowane.

Prawdziwe jest również twierdzenie odwrotne. Jeżeli dwie obserwable mają wspólną bazę wektorów własnych to obserwable te komutują. Dowód można przeprowadzić przez odwrócenie kolejności rozważań.

Czasami mamy do czynienia z zagadnieniem własnym obserwabli \hat{C} , która jest sumą dwóch innych obserwabli komutujących, tj.

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}, \qquad \text{przy czym} \qquad \left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 0.$$
 (10.13)

Jeśli znajdziemy zbiór $|\varphi_{np}^i\rangle$ – wspólną bazę dla \hat{A} i \hat{B} , to problem dla \hat{C} jest automatycznie rozwiązany. Wektor $|\varphi_{np}^i\rangle$ w oczywisty sposób jest stanem własnym \hat{C} :

$$\hat{C} |\varphi_{np}^i\rangle = (a_n + b_p) |\varphi_{np}^i\rangle.$$
(10.14)

Fakt, że $\{|\varphi_{np}^i\rangle\}$ stanowią bazę jest ważny. Stąd bowiem wynika, że liczby $c_{np} = a_n + b_p$ wyczerpują zbiór wartości własnych obserwabli \hat{C} .

10.2 Zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK)

Jeśli mamy obserwablę \hat{A} o niezdegenerowanych wartościach własnych to wektory własne $\{u_n\}$ tworzą bazę w przestrzeni stanów. Podprzestrzenie \mathcal{H}_n są jednowymiarowe i są wyznaczone jednoznacznie. Mówimy, że operator \hat{A} stanowi (jednoelementowy) zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK).

Jeżeli wartości własne \hat{A} są zdegenerowane (wszystkie, czy tylko niektóre) to pewne podprzestrzenie \mathcal{H}_n są więcej niż jednowymiarowe. W tych podprzestrzeniach można wybrać bazę w sposób dowolny. Wartości własne a_n nie wystarczają więc do jednoznacznego określenia bazy w całej przestrzeni. Aby wyznaczyć bazę w sposób jednoznaczny potrzebujemy jakichś dodatkowych informacji. W tym celu wybieramy obserwablę \hat{B} komutującą z \hat{A} i konstruujemy wspólną bazę. Jeśli problem niejednoznaczności zostanie w ten sposób usunięty, to zbiór $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ stanowi ZZOK. Jednoznacznie wyznaczona baza $\{|\varphi_{np}\rangle\}$ odpowiada wartościom własnym $\{a_n, b_p\}$. Wystarczy jeśli \hat{B} w podprzestrzeniach wyznaczonych przez \hat{A} będzie mieć niezdegenerowane wartości własne. Zwróćmy jednak uwagę, że nie wszystkie wartości własne \hat{B} muszą być niezdegenerowane. Wektory $|\varphi_{np}\rangle$ i $|\varphi_{ms}\rangle$ z dwóch różnych podprzestrzeni \mathcal{H}_n i \mathcal{H}_m mogą odpowiadać tym samym wartościom własnym \hat{B} (choć odpowiadają różnym wartościom własnym: $a_n \neq a_m$ obserwabli \hat{A}). Co więcej, gdyby wszystkie wartości własne \hat{B} były niezdegenerowane to operator \hat{B} sam z siebie stanowiłby ZZOK.

Może się tak zdarzyć, że dla pary wartości własnych a_n i b_p istnieje kilka wektorów własnych (macierz (10.9) ma w klatkach podklatki o wymiarze większym niż 1×1). Wobec tego musimy kontynuować proces jednoznacznego wyznaczania bazy. Dobieramy trzecią obserwablę \hat{C} komutującą zarówno z \hat{A} jak i z \hat{B}

$$[\hat{C}, \hat{A}] = [\hat{C}, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] = 0.$$
 (10.15)

Jeśli wartościom własnym a_n i b_p odpowiada jeden wspólny wektor własny \hat{A} i \hat{B} , to z konieczności (ze względu na relację (10.15)) jest to także wektor własny obserwabli \hat{C} . Wynika to oczywiście z pierwszego lematu (10.1).

Jeśli wartościom własnym a_n i b_p odpowiada podprzestrzeń \mathcal{H}_{np} o wymiarze większym niż 1, to możemy wybrać bazę wspólną dla trzech obserwabli \hat{A} , \hat{B} i \hat{C} . Wówczas trzy wartości

własne a_n , b_p i c_s wyznaczają wektory własne $|\varphi_{nps}\rangle$. Jeśli w ten sposób zbudowana baza jest już określona w pełni jednoznacznie to obserwable $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}$ stanowią ZZOK.

W razie potrzeby (nadal brak pełnej jednoznaczności) kontynu
ujemy proces, dobierając obserwablę \hat{D} komutującą z trzema poprzednimi.

Podsumowując mówimy, że zbiór obserwabli $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots\}$ stanowią zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK), jeśli

- wszystkie obserwable komutują parami;
- określenie wartości własnych wszystkich tych operatorów wyznacza jednoznacznie zbiór wektorów własnych tworzących bazę (ortonormalną) w przestrzeni stanów.

Równoważnie możemy powiedzieć, że zbiór obserwabli $\{\hat{A} \ \hat{B}, \ \hat{C}, \ldots\}$ jest zupełnym zbiorem obserwabli komutujących, jeżeli istnieje jednoznacznie określona baza, której wektory są wspólnymi wektorami własnymi wszystkich tych obserwabli jednocześnie.

Należy zdawać sobie sprawę, że wybór ZZOK dla danego układu fizycznego na ogół nie jest jednoznaczny. Kierujemy się zazwyczaj wygodą lub też sensem fizycznym obserwabli, wybierając je tak, aby jak najprościej interpretować wyniki.

10.3 Uwagi praktyczne

W praktycznych zastosowaniach interesuje nas oczywiście minimalny ZZOK. Jeśli taki zbudujemy, to zawsze można go rozszerzyć dobierając obserwablę komutującą z pozostałymi. To jednak nie wnosi niczego pożytecznego.

Niech więc (dla przykładu) trzy operatory (obserwable) \hat{A} , \hat{B} oraz \hat{C} tworzą ZZOK. Wobec tego, z założenia komutują parami

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{C}, \hat{A}] = 0.$$
 (10.16)

Jak wiemy, operatory te mają wspólny zbiór wektorów własnych

$$A | \phi_{nps} \rangle = a_n | \phi_{nps} \rangle, \qquad a_n \in \mathbb{R}, \qquad n \in \mathcal{N}, \tag{10.17a}$$

$$\hat{B} | \phi_{nps} \rangle = b_p | \phi_{nps} \rangle, \qquad b_p \in \mathbb{R}, \qquad p \in \mathcal{P},$$
(10.17b)

$$\hat{C} | \phi_{nps} \rangle = c_s | \phi_{nps} \rangle, \qquad c_s \in \mathbb{R}, \qquad s \in \mathcal{S},$$
(10.17c)

Omawiając zagadnienie w ogólnym kontekście, musimy pamiętać, że zbiory indeksów \mathcal{N}, \mathcal{P} oraz \mathcal{S} mogą być różne, skończone lub nie, jedne takie, a drugie inne. Charakter zbiorów indeksów zależy od konkretnego zagadnienia. Wektory $\{|\phi_{nps}\rangle\}$ tworzą (jednoznacznie określoną) bazę w przestrzeni stanów, więc dowolny wektor $|\psi\rangle$ można w sposób jednoznaczny rozłożyć w bazie

$$|\psi\rangle = \sum_{n \in \mathcal{N}} \sum_{p \in \mathcal{P}} \sum_{s \in \mathcal{S}} C_{nps} |\phi_{nps}\rangle.$$
(10.18)

W praktycznych zadaniach naszym podstawowym celem jest zwykle wyznaczenie bazy $\{|\phi_{nps}\rangle\}$ w przestrzeni \mathcal{H} , a także jednego (lub więcej) spośród trzech zbiorów wartości własnych $\{a_n\}, \{b_p\}$ oraz $\{c_s\}$. Rozwiązanie problemu najczęściej przebiega w następujących krokach.

- Sprawdzamy, czy dany układ obserwabli stanowi ZZOK. Jeśli nie to musimy dobrać obserwable tak, aby uzyskać ZZOK.
- Dla wybranych obserwabli stanowiących ZZOK rozwiązujemy zagadnienia własne postaci (10.17).
- Z otrzymanych wektorów własnych konstruujemy ortonormalną bazę w przestrzeni stanów.

123

Przedstawiona procedura jest sformułowana w sposób abstrakcyjny, zaś praktyczne obliczenia wykonujemy zwykle w reprezentacji położeniowej, a więc wektorami stanu są wówczas funkcje falowe.

Rozdział 11

Postulaty mechaniki kwantowej

Mechanika kwantowa, jak zresztą każda teoria fizyczna, bazuje na kilku postulatach, które przyjmujemy "na wiarę". Nie umiemy powiedzieć dlaczego obowiązują takie, a nie inne postulaty. Jedyne co możemy stwierdzić to to, że wszystkie dane i wyniki doświadczalne są zgodne z proponowanymi postulatami. Rolę postulatów w mechanice klasycznej pełnią, na przykład, trzy zasady dynamiki Newtona, a w elektrodynamice równania Maxwell'a. Doświadczenie potwierdza ich słuszność i określa zakres stosowalności. Nie wchodząc więc w rozważania o charakterze bardziej filozoficznym niż fizycznym, po prostu przedstawimy postulaty mechaniki kwantowej. Postulaty te już pojawiły się w toku wykładu, teraz jedynie je zbierzemy i uporządkujemy. Warto jednak stwierdzić, że możliwe są różne sformułowania, zależne przede wszystkim od stopnia abstrakcji wybranego aparatu matematycznego. Nie jest jednak naszym celem ani daleko posunięta ścisłość matematyczna, ani też wyrafinowana abstrakcyjność.

11.1 Postulat 1: wektor stanu

W każdej chwili czasu t stan układu fizycznego jest określony przez wektor $|\psi(t)\rangle$ należący do pewnej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} .

Uwagi

1. W praktycznych zastosowaniach wygodnie jest ten stan unormować, tj. wziąć

$$|\psi'(t)\rangle = \frac{|\psi(t)\rangle}{\|\psi(t)\|^2},$$
(11.1)

gdzie normę obliczamy za pomocą iloczynu skalarnego, w który wyposażona jest przestrzeń Hilberta $\mathcal{H}.$

- 2. W przestrzeni wektorowej można budować kombinacje liniowe, co jest odzwierciedleniem zasady superpozycji. Kombinacja liniowa wektorów stanu (odpowiednio unormowana) jest też, choć oczywiście innym, wektorem stanu. Dlatego też postulat ten można nazwać zasadą superpozycji.
- 3. W rozdziale 2 postulowaliśmy istnienie funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ opisującej stan układu. Jak wiemy, w przestrzeni \mathcal{H} można wybrać różne bazy reprezentacje. Funkcja falowa jest po prostu wektorem stanu w reprezentacji położeniowej: $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi(t) \rangle$, jest więc obiektem równoważnym, lecz mniej ogólnym, bowiem możemy skonstruować inne reprezentacje: pędową, energetyczną i inne. Oczywiście, w konkretnych zastosowaniach łatwiej jest posługiwać się funkcją falową, niż ogólnym, abstrakcyjnym wektorem stanu.

11.2 Postulat 2: obserwable

Każdej mierzalnej wielkości fizycznej \mathcal{A} odpowiada obserwabla \hat{A} działająca w \mathcal{H} (operator hermitowski).

Uwagi

1. Fakt, że operator \hat{A} jest obserwablą oznacza, że (dla wartości własnych tworzących zbiór dyskretny)

- 2. Operatory kwantowo-mechaniczne można konstruować za pomocą zasady odpowiedniości. Jednak dla niektórych wielkości (spin) trzeba szukać innych sposobów ich określania.
- 3. Możliwy jest też inny sposób konstrukcji obserwabli posiadających odpowiedniki klasyczne. Nawiasy Poissona dla klasycznych wielkości zostają zastąpione przez komutator odpowiednich operatorów (i pomnożone przez czynnik $i\hbar$). Otrzymane w ten sposób relacje komutacyjne służą za punkt wyjścia do konstrukcji jawnej postaci operatorów. Metodą tą posłużyliśmy się w rozdziale 7 znajdując postać operatora pędu w reprezentacji położeniowej. Wykorzystamy ją także przy dyskusji operatora momentu pędu.

11.3 Postulat 3: wyniki pomiarów – – wartości własne obserwabli

Jedynym dopuszczalnym wynikiem pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} może być któraś z wartości własnych obserwabli (operatora hermitowskiego) \hat{A} .

Uwagi

- 1. Wynik pomiaru jest zawsze (mianowaną) liczbą rzeczywistą. Dlatego też \hat{A} musi być obserwablą operatorem hermitowskim.
- 2. Postać obserwabli \hat{A} , a co za tym idzie, zbiór wartości własnych i stany własne są określone przez fizyczną naturę układu (jego strukturę). Dlatego też zbiór dopuszczalnych wyników pomiarowych nie zależy od stanu $|\psi\rangle$, w którym układ znajdował się tuż przed pomiarem. Znaczenie stanu $|\psi\rangle$ określa następny postulat.
- 3. Widmo (zbiór wartości własnych obserwabli \hat{A}) może być dyskretny, co oznacza, że rezultaty pomiaru są skwantowane. Postulat ten bywa więc nazywany zasadą kwantowania.

11.4 Postulat 4: prawdopodobieństwo wyników pomiarowych

Postulat ten jest uogólnieniem i sformalizowaniem idei rozkładu spektralnego, o której mówiliśmy w rozdziałach 1 i 2. Uogólnienie to omówimy dla trzech różnych przypadków.

126

126

Niech $|\psi\rangle$ oznacza unormowany wektor z przestrzeni \mathcal{H} opisujący stan pewnego układu fizycznego. Zwróćmy tu uwagę, że żądając unormowania stanu $|\psi\rangle$ nieznacznie modyfikujemy postulat 1. Nie jest to żądanie konieczne, ale znacząco ułatwia i upraszcza zapis prawdopodobieństw (por. dyskusja w rozdziale 3, wzory (3.55)–(3.64)).

Niech \mathcal{A} oznacza pewną wielkość fizyczną, której odpowiada obserwabla $\hat{\mathcal{A}}$.

11.4.1 Przypadek widma dyskretnego bez degeneracji

W tym przypadku $\{|\varphi_n\rangle\}$ stanowi zbiór wektorów własnych obserwabli \hat{A} odpowiadających wartościom własnym $\{a_n\}$, przy czym

$$\hat{A} | \varphi_n \rangle = a_n | \varphi_n \rangle - \text{zagadnienie własne,} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn} - \text{ortonormalność,} \sum_n | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | = \hat{\mathbf{1}} - \text{zupełność.}$$
(11.3)

Postulat 4a

A. Prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisanym unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość własną a_n wynosi

$$P_n = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2. \tag{11.4}$$

bowiem w tym wypadku wartości własnej a_n odpowiada tylko jeden wektor własny $|\varphi_n\rangle$.

11.4.2 Przypadek widma dyskretnego z degeneracją

W tym wypadku wartości własnej a_n obserwabli \hat{A} odpowiada g_n różnych wektorów własnych

$$\hat{A} | \varphi_n^i \rangle = a_n | \varphi_n^i \rangle - \text{zagadnienie własne,} \langle \varphi_m^i | \varphi_n^j \rangle = \delta_{mn} \, \delta_{ij} - \text{ortonormalność,} \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} | \varphi_n^i \rangle \langle \varphi_n^i | = \hat{\mathbf{1}} - \text{zupełność,}$$
(11.5)

gdzie górny indeks przebiega zbiór $\{1, 2, 3, \ldots, g_n\}$, zaś g_n nazywamy stopniem degeneracji wartości własnej a_n .

Postulat 4b

B. Prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisanym unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość własną a_n wynosi

$$P_n = \sum_{i=1}^{g_n} \left| \langle \varphi_n^i | \psi \rangle \right|^2.$$
(11.6)

W tym przypadku każda kombinacja liniowa stanów o tym samym numerze n, jakim jest oznaczona zmierzona wartość własna, jest wektorem własnym obserwabli \hat{A}

$$\hat{A}\left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^i |\varphi_n^i\rangle\right) = a_n\left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^i |\varphi_n^i\rangle\right),\tag{11.7}$$

(patrz także (3.49) i (10.10)). Omawiane prawdopodobieństwo jest sumą kwadratów modułów amplitud $\sum_{i=1}^{g_n} |C_n^i|^2$.

11.4.3 Przypadek widma ciągłego

Obserwabla \hat{A} ma wartości własne β należące do zbioru ciągłego, więc wektory własne $\{\varphi_{\beta}\}$ są także numerowane indeksem ciągłym. Wówczas mamy

$$\hat{A} | \varphi_{\beta} \rangle = \beta | \varphi_{\beta} \rangle - \text{zagadnienie własne,}
\langle \varphi_{\alpha} | \varphi_{\beta} \rangle = \delta(\alpha - \beta) - \text{ortonormalność uogólniona,}
\int d\beta | \varphi_{\beta} \rangle \langle \varphi_{\beta} | = \hat{\mathbf{1}} - \text{zupełność,}$$
(11.8)

Postulat 4c

C. Prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisanym unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość z przedziału $(\beta, \beta + d\beta)$ wynosi

$$dP_{\beta} = |\langle \varphi_{\beta} | \psi \rangle|^2 d\beta, \qquad (11.9)$$

a więc $|\langle\,\varphi_\beta\,|\,\psi\,\rangle|^2\,$ jest funkcją ciągła, mającą sens gęstości prawdopodobieństwa.

Uwagi

1. Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym wektorem stanu pewnego układu fizycznego. Wartość oczekiwana (średnia wartość z wielu pomiarów) wielkości fizycznej \mathcal{A} , której odpowiada obserwabla \hat{A} , wynosi

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \tag{11.10}$$

129

Dla ilustracji rozważmy dalej przypadek bez degeneracji (11.3) i skorzystajmy z rozkładu jedynki

$$\langle A \rangle = \sum_{n} \langle \psi | \hat{A} | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | \psi \rangle$$

=
$$\sum_{n} \langle \psi | \varphi_{n} \rangle a_{n} \langle \varphi_{n} | \psi \rangle$$

=
$$\sum_{n} a_{n} |\langle \varphi_{n} | \psi \rangle|^{2}.$$
 (11.11)

Z dowolności stanu $\mid\!\psi\,\rangle$ wynika możliwość utożsamienia

$$\hat{A} = \sum_{n} a_{n} |\varphi_{n}\rangle \langle \varphi_{n}|, \qquad (11.12)$$

co stanowi rozkład spektralny operatora \hat{A} (tzn. rozkład na operatory rzutowe $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$). Rozumowanie to wskazuje, dlaczego omawiany postulat łączymy z ideą rozkładu spektralnego. Zauważmy jeszcze, że z rozkładu (11.12) wynika, że $C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$ określa amplitudę prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru uzyskamy wartość własną a_n . Analogiczne rozkłady spektralne możemy oczywiście wypisać dla dwóch pozostałych przypadków.

- 2. Posługując się definicją wartości oczekiwanej i rozkładem spektralnym, wraz z odpowiednią jego interpretacją, możemy połączyć postulaty 3 i 4 w jeden. Zaletą takiego podejścia jest zmniejszenie liczby postulatów, zaś wadą konieczność nieco rozbudowanej interpretacji. Dlatego pozostaniemy przy podanym sformułowaniu postulatów mechaniki kwantowej.
- **3.** Z tego postulatu wynika probabilistyczna interpretacja funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$. Położenie cząstki ma widmo ciągłe, zaś $| \vec{\mathbf{r}} \rangle$ to wektor własny operatora położenia. Więc $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru położenia cząstki otrzymamy wartość $\vec{\mathbf{r}}$. Innymi słowy, jest to amplituda gęstości prawdopodobieństwa tego, że cząstka znajduje się w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$. Postulat 4 jest więc uogólnieniem stwierdzenia, że $|\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$.
- 4. Warunek normowania sprawia, że wektory różniące się o stały czynnik $|\psi_1\rangle=\alpha|\psi_2\rangle$ możemy utożsamić.
- 5. W szczególności, globalny czynnik fazowy jest bez znaczenia fizycznego. Różnica faz pomiędzy wektorami stanu może jednak mieć istotne znaczenie ze względu na możliwość interferencji amplitud.

11.5 Postulat 5: pomiar – redukcja wektora stanu

Jeśli w układzie fizycznym opisanym stanem $|\psi\rangle$ dokonamy pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymując a_n , jedną z wartości własnych obserwabli \hat{A} , to po pomiarze stanem układu jest unormowany rzut stanu $|\psi\rangle$ na (unormowany) wektor własny $|\varphi_n\rangle$ odpowiadający zmierzonej wartości własnej

$$|\psi\rangle \xrightarrow{pomiar a_n} |\varphi_n\rangle \frac{\langle \varphi_n |\psi\rangle}{\sqrt{|\langle \varphi_n |\psi\rangle|^2}}$$
(11.13)

Innymi słowy mówimy, że w wyniku pomiaru następuje redukcja (lub kolaps) stanu $|\psi\rangle$ do stanu $|\varphi_n\rangle$.

Uwagi

- 1. Mówimy tu o rzutowaniu, bowiem $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ jest operatorem rzutowania.
- 2. Postulat ten nietrudno uogólnić, uwzględniając charakter widma obserwabli \hat{A} . Dla przypadku z degeneracją otrzymamy wyrażenie (3.66). Operator rzutowania rzutuje stan $|\psi\rangle$ na g_n -wymiarową podprzestrzeń w przestrzeni \mathcal{H} .
- **3.** Jeśli stan układu przed pomiarem jest jednym ze stanów własnych obserwabli \hat{A} (tzn. $|\psi\rangle = |\varphi_k\rangle$), to pomiar wielkości fizycznej \mathcal{A} da wartość a_k z prawdopodobieństwem równym 1, zaś stan układu pozostanie bez zmiany (nadal będzie stanem $|\varphi_k\rangle$)).
- 4. Postulat o redukcji stanu kwantowo-mechanicznego wydaje się być najbardziej tajemniczy i najmniej zrozumiały spośród całej szóstki postulatów. Postulat ten leży u podstaw pewnych paradoksów (np. znany od lat 30-tych XX wieku, paradoks EPR, Einsteina, Podolsky'ego i Rosena). Paradoksy takie dają się zrozumieć i wyjaśnić na gruncie mechaniki kwantowej, jednak do dziś budzą dyskusje i kontrowersje dotyczące sposobów jej interpretacji.

11.6 Postulat 6: ewolucja w czasie – – równanie Schrödingera

Stan $|\,\psi(t)\,\rangle$ układu fizycznego ewolu
uje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \qquad (11.14)$$

gdzie hamiltonian $\hat{H}(t)$ jest obserwablą (zwaną hamiltonianem) odpowiadającą całkowitej energii układu. Hamiltonian może (ale nie musi) być funkcją czasu.

Uwagi

- 1. Postulat ten jest jedynym postulatem dynamicznym. Określa on dynamikę wektora stanu, to jest sposób w jaki $|\psi(t)\rangle$ zmienia się w czasie.
- 2. Jest to równanie pierwszego rzędu względem czasu, więc do jego pełnego rozwiązania konieczne jest określenie stanu początkowego dla pewnej chwili t_0 .
- **3.** Równanie Schrödingera jest w pełni deterministyczne. Ewolucja wektora stanu (lub funkcji falowej w reprezentacji położeniowej) jest wyznaczona jednoznacznie. Probabilistyczna interpretacja mechaniki kwantowej wynika z pozostałych postulatów.
- 4. Głównym sposobem konstrukcji hamiltonianu jest zasada odpowiedniości. Jeżeli punktem wyjścia jest nierelatywistyczna fizyka klasyczna, wówczas dostajemy nierelatywistyczną mechanikę kwantową, w której całkowita energia cząstki musi być znacznie mniejsza niż jej energia spoczynkowa.
- 5. Znaczenie równania Schrödingera jest nie do przecenienia. Zasadnicza część niniejszego wykładu jest poświęcona badaniu rozwiązań tego równania i jego różnorodnych konsekwencji.

Rozdział 12

Kwantowa teoria momentu pędu

UWAGA : Począwszy od tego rozdziału będziemy na ogół pomijać "daszki" nad operatorami. Matematyczny sens wielkości pojawiających się w równaniach powinien wynikać z kontekstu.

12.1 Orbitalny moment pędu – wstęp

Kwantowo-mechaniczna teoria momentu pędu może być wprowadzana na różne sposoby. W Uzupełnieniach omawiamy związek pomiędzy zwykłymi obrotami w przestrzeni \mathbb{R}^3 – przestrzeni położeń, a odpowiednimi transformacjami w przestrzeni \mathcal{H} stanów układu fizycznego, czyli w przestrzeni Hilberta. Pokazujemy tam, że operator momentu pędu jest generatorem transformacji w przestrzeni Hilberta, a także wyprowadzamy jego postać wynikającą z własności obrotów geometrycznych. Tutaj jednak wybieramy prostą i intuicyjną drogę, wynikającą z fizyki klasycznej.

12.1.1 Podstawowe definicje

Klasyczny moment pędu cząstki dany jest wyrażeniem $\vec{\mathbf{L}}_{kl} = \vec{\mathbf{r}}_{kl} \times \vec{\mathbf{p}}_{kl}$. W myśl zasady odpowiedniości kwantowo-mechaniczny operator momentu pędu konstruujemy zastępując wielkości klasyczne operatorami

$$\hat{\vec{\mathbf{L}}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \hat{\vec{\mathbf{r}}} \times \hat{\vec{\mathbf{p}}} = -i\hbar \, \vec{\mathbf{r}} \times \boldsymbol{\nabla}.$$
(12.1)

Z definicji tej, w oczywisty sposób, wynikają wyrażenia dla poszczególnych składowych operatora momentu pędu

$$L_1 \equiv L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$
 (12.2a)

$$L_2 \equiv L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$
 (12.2b)

$$L_3 \equiv L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$
(12.2c)

Składowe operatorów położenia i pędu spełniają kanoniczne relacje komutacyjne

$$[x_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}, \qquad j, k = 1, 2, 3.$$
 (12.3)

Zwróćmy uwagę, że składowe operatora momentu pędu (orbitalnego) (12.2) są utworzone przez różne składowe operatorów położenia i pędu, które komutują ze sobą. Dlatego też niepotrzebna

jest tu procedura symetryzacyjna, o której wspominaliśmy przy omawianiu zasady odpowiedniości.

Wygodnie jest zapisać definicję składowych operatora momentu pędu za pomocą standardowych reguł obliczania iloczynu wektorowego

$$L_m = \varepsilon_{mnq} \, x_n p_q, \tag{12.4}$$

gdzie zawsze obowiązuje konwencja sumacyjna (sumujemy po powtarzających się wskaźnikach od 1 do 3).

Jak wiemy, kwantowo-mechaniczne operatory na ogół są nieprzemienne, zaś relacje komutacyjne odgrywają zasadniczą rolę. Dlatego badanie momentu pędu rozpoczniemy od znalezienia różnych relacji komutacyjnych przydatnych w dalszych rozważaniach.

12.1.2 Relacje komutacyjne

Wprowadzone definicje wystarczą do zbadania podstawowych relacji komutacyjnych, które ujmiemy jako kolejne lematy.

Lemat 12.1 Składowe operatorów orbitalnego momentu pędu L_m , położenia x_n i pędu p_q , spełniają następujące reguły komutacyjne

 $[L_m, x_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} x_q, \qquad (12.5a)$

$$\begin{bmatrix} L_m, p_n \end{bmatrix} = i\hbar \varepsilon_{mnq} p_q, \tag{12.5b}$$

$$L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} L_q. \tag{12.5c}$$

Dowód. Relację (12.5a) dowodzimy prostym rachunkiem, wprost z definicji (12.4)

$$\begin{bmatrix} L_m, x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{mjk} x_j p_k, x_n \end{bmatrix}$$
$$= \varepsilon_{mjk} \{ x_j [p_k, x_n] + [x_j, x_n] p_k \}$$
$$= \varepsilon_{mjk} \{ x_j (-i\hbar)\delta_{kn} + 0 \} = -i\hbar\varepsilon_{mjn} x_j$$
$$= i\hbar\varepsilon_{mnj} x_j.$$
(12.6)

co kończy dowód pierwszej z relacji. Dowód drugiej przebiega całkiem analogicznie, więc go ominiemy. Dowód trzeciej relacji niestety jest nieco dłuższy

$$\begin{bmatrix} L_m, L_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_m, \varepsilon_{nqs} x_q p_s \end{bmatrix}$$

= $\varepsilon_{nqs} \{ x_q [L_m, p_s] + [L_m, x_q] p_s \}$
= $\varepsilon_{nqs} (i\hbar \varepsilon_{msb} x_q p_b + i\hbar \varepsilon_{mqb} x_b p_s)$
= $i\hbar (- \varepsilon_{snq} \varepsilon_{smb} x_q p_b + \varepsilon_{qns} \varepsilon_{qmb} x_b p_s).$ (12.7)

Ponieważ zachodzi relacja

$$\varepsilon_{abc} \,\varepsilon_{ade} = \delta_{bd} \,\delta_{ce} - \,\delta_{be} \,\delta_{cd}, \tag{12.8}$$

więc dalej otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} L_m, L_n \end{bmatrix} = -i\hbar \left(\delta_{nm} \, \delta_{qb} - \delta_{nb} \, \delta_{qm} \right) x_q p_b + i\hbar \left(\delta_{nm} \, \delta_{sb} - \delta_{nb} \, \delta_{sm} \right) x_b p_s = -i\hbar \left(\delta_{nm} \, x_q p_q - x_m p_n \right) + i\hbar \left(\delta_{nm} \, x_s p_s - x_n p_m \right).$$

Pierwszy i trzeci składnik są takie same – znoszą się. Idąc dalej mamy

$$\begin{bmatrix} L_m, L_n \end{bmatrix} = i\hbar (x_m p_n - x_n p_m)$$

= $i\hbar (\delta_{am} \delta_{bn} x_a p_b - \delta_{an} \delta_{mb} x_a p_b)$
= $i\hbar (\delta_{ma} \delta_{nb} - \delta_{na} \delta_{mb}) x_a p_b$ (12.9)

Korzystamy ponownie z (12.8) i dostajemy

$$[L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{qmn} \varepsilon_{qab} x_a p_b = i\hbar \varepsilon_{qmn} L_q, \qquad (12.10)$$

co kończy dowód trzeciej relacji komutacyjnej. \blacksquare

Uzyskane relacje komutacyjne dotyczą operatora tzw. orbitalnego momentu pędu, mimo to jednak grają pierwszorzędną rolę w dalszych rozważaniach.

12.2 Ogólny operator moment pędu

12.2.1 Definicje i uwagi wstępne

Zdefiniowany powyżej operator $\vec{\mathbf{L}}$ jest tzw. orbitalnym momentem pędu pojedynczej cząstki (nazwa ta wynika z analogii klasycznej). Układy fizyczne mogą jednak składać się z więcej niż tylko jednej cząstki. Może być wtedy potrzebny całkowity moment pędu układu. Co więcej (jak to omówimy później) cząstki mogą mieć spin, tzw. wewnętrzny moment pędu, całkowicie niezależny od stanu jej ruchu (a więc niezależny od $\vec{\mathbf{L}}$). Widać więc, że pojęcie momentu pędu jest ogólniejsze, nie jest ograniczone do orbitalnego momentu pędu pojedynczej cząstki. Dlatego też uogólnimy nasze rozważania wprowadzając operator $\vec{\mathbf{J}}$ składający się z trzech składowych (operatorowych) $\vec{\mathbf{J}} = (J_1, J_2, J_3)$. Na te trzy operatory te narzucamy dwa warunki. Po pierwsze żądamy aby były to obserwable – operatory hermitowskie, których wektory własne rozpinają przestrzeń stanów. Po drugie, żądamy aby spełniały one relacje komutacyjne, formalnie identyczne z relacjami komutacyjnymi dla składowych operatora orbitalnego momentu pędu, a mianowicie, żądamy aby zachodziły relacje

$$[J_m, J_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} J_q. \tag{12.11}$$

Operatory J_k nazwiemy operatorami momentu pędu (ale już bez przymiotnika) i nie precyzujemy ich konkretnego sensu fizycznego. Stała Plancka \hbar występuje tu po to, aby zgadzały się wymiary. Operatorowi $\vec{\mathbf{J}}$ przysługuje wymiar stałej Plancka, a więc wymiar momentu pędu (co dodatkowo uzasadnia nazwę). Oczywiście z faktu, że składowe momentu pędu nie komutują wynika, że niemożliwy jest jednoczesny pomiar trzech składowych operatora $\vec{\mathbf{J}}$. Wprowadzamy także operator całkowitego momentu pędu zdefiniowany jako

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2, \tag{12.12}$$

oraz dwa operatory pomocnicze

$$J_{\pm} = J_1 \pm i J_2, \qquad \hat{J}_{\pm}^{\dagger} = J_{-}.$$
(12.13)

Operatory J_{\pm} nie są hermitowskie, lecz są swoimi wzajemnymi sprzężeniami. J_{\pm} bywa nazywany operatorem podnoszącym, zaś J_{\pm} obniżającym. Pochodzenie tej terminologii wyjaśni się w trakcie naszej dyskusji.

Podkreślmy, że w prowadzonych tu rozważaniach relacja komutacyjna (12.11) jest w gruncie rzeczy postulatem. Nie wynika ona tu z jakichś definicji, lecz jest z góry narzuconym warunkiem (wynikającym z analogii do orbitalnego momentu pędu). W Uzupełnieniach pokazujemy,
że relacja ta jest ściśle powiązana z własnościami obrotów w \mathbb{R}^3 i z indukowanymi przez nie transformacjami w przestrzeni Hilberta. Mimo to jednak, przyjmiemy (12.11) jako postulat i przebadamy jego najważniejsze konsekwencje, tj. wynikające z (12.11) inne reguły komutacyjne, a także własności operatorów momentu pędu.

12.2.2 Relacje komutacyjne

Lemat 12.2 Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 i składowa J_k spełniają relację komutacyjną

$$\vec{\mathbf{J}}^2, J_k] = 0,$$
 dla $k = 1, 2, 3.$ (12.14)

Dowód. Stosując regułę sumacyjną, z relacji (12.11) otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{J}}^2, J_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_n J_n, J_k \end{bmatrix}$$
$$= J_n \begin{bmatrix} J_n, J_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} J_n, J_k \end{bmatrix} J_n$$
$$= i\hbar \varepsilon_{nkp} J_n J_p + i\hbar \varepsilon_{nkp} J_p J_n.$$
(12.15)

W drugim składniku zamieniamy miejscami wskaźniki $p \leftrightarrow n$

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{J}}^2, J_k \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{nkp}J_nJ_p + i\hbar\varepsilon_{pkn}J_nJ_p$$

$$= i\hbar(\varepsilon_{nkp} + \varepsilon_{pkn})J_nJ_p$$

$$= i\hbar(-\varepsilon_{knp} + \varepsilon_{knp})J_nJ_p = 0.$$
(12.16)

co należało wykazać.

Naturalnym wnioskiem z powyższego lematu jest stwierdzenie, że możliwy jest jednoczesny pomiar całkowitego momentu pędu i jednej (dowolnie wybranej) składowej. Zazwyczaj wybieramy (z przyczyn historycznych) składową J_3 jako współmierzalną z $\vec{\mathbf{J}}^2$.

Lemat 12.3 Składowa operatora momentu pędu J_3 i operatory J_{\pm} spełniają relację

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}. \tag{12.17}$$

Dowód. Przeprowadzamy bezpośredni rachunek, w którym korzystamy z kanonicznej relacji (12.11). A zatem

$$\begin{bmatrix} J_3, J_{\pm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_3, J_1 \pm iJ_2 \end{bmatrix} = i\hbar \varepsilon_{31k} J_k \pm i^2 \hbar \varepsilon_{32k} J_k$$

$$= i\hbar \varepsilon_{312} J_2 \mp \hbar \varepsilon_{321} J_1 = i\hbar J_2 \pm \hbar J_1$$

$$= \pm \hbar (J_1 \pm i\hbar J_2) = \pm \hbar J_{\pm}, \qquad (12.18)$$

co było do wykazania. \blacksquare

Lemat 12.4 Operatory J_+ oraz J_- spełniają relację komutacyjną

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_3. \tag{12.19}$$

Dowód. Znowu przez bezpośredni rachunek dostajemy

$$\begin{bmatrix} J_{+}, J_{-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{1} + iJ_{2}, J_{1} - iJ_{2} \end{bmatrix}$$

= $-i \begin{bmatrix} J_{1}, J_{2} \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} J_{2}, J_{1} \end{bmatrix}$
= $2i \begin{bmatrix} J_{2}, J_{1} \end{bmatrix}$
= $2i^{2} \hbar \varepsilon_{21p} J_{p} = -2 \hbar \varepsilon_{213} J_{3} = 2 \hbar J_{3},$ (12.20)

co było do wykazania. \blacksquare

Lemat 12.5 Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 i operatory J_{\pm} spełniają relację

$$[\vec{\mathbf{J}}^2, J_{\pm}] = 0.$$
 (12.21)

Dowód. Na mocy lematu (12.14) mamy

$$\begin{bmatrix} \vec{J}^{2}, J_{\pm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{J}^{2}, J_{1} \pm iJ_{2} \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} \vec{J}^{2}, J_{1} \end{bmatrix} \pm i \begin{bmatrix} \vec{J}^{2}, J_{2} \end{bmatrix} = 0.$$
(12.22)

co kończy dowód. \blacksquare

Lemat 12.6 Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 można wyrazić w postaci

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_3^2.$$
(12.23)

Dowód. Bezpośrednio sprawdzamy (pamiętamy, że składowe J_k nie komutują)

$$\vec{J}^{2} = \frac{1}{2} ((J_{1} + iJ_{2})(J_{1} - iJ_{2}) + (J_{1} - iJ_{2})(J_{1} + iJ_{2})) + J_{3}^{2}$$

$$= \frac{1}{2} (J_{1}^{2} - iJ_{1}J_{2} + iJ_{2}J_{1} + J_{2}^{2} + J_{1}^{2} + iJ_{1}J_{2} - iJ_{2}J_{1} + J_{2}^{2}) + J_{3}^{2}$$

$$= \frac{1}{2} (2J_{1}^{2} + 2J_{2}^{2}) + J_{3}^{2}$$
(12.24)

co, na mocy definicji (12.12) oczywiście kończy dowód. ∎

Lemat 12.7 Dla operatorów J_{\pm} zachodzi następująca relacja

$$J_{\pm}J_{\pm} = \vec{\mathbf{J}}^2 - J_3(J_3 \pm \hbar). \tag{12.25}$$

Dowód. Bezpośrednio sprawdzamy (składowe J_k nie komutują)

$$J_{\mp}J_{\pm} = (J_1 \mp iJ_2)(J_1 \pm iJ_2)$$

= $J_1^2 \pm iJ_1J_2 \mp iJ_2J_1 - i^2J_2^2$
= $J_1^2 + J_2^2 \pm i(J_1J_2 - J_2J_1)$
= $\vec{J}^2 - J_3^2 \pm i^2\hbar\epsilon_{12p}J_p$
= $\vec{J}^2 - J_3^2 \mp \hbar\epsilon_{123}J_3$
= $\vec{J}^2 - J_3(J_3 \pm \hbar).$ (12.26)

co należało pokazać. ∎

12.3 Wartości własne operatorów $\vec{\mathbf{J}}^2$ oraz $J_3 = J_z$

12.3.1 Wprowadzenie

Operatory $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 komutują, a więc z jednej strony są jednocześnie mierzalne, zaś z drugiej strony mają wspólny zbiór wektorów własnych. Wektor własny operatorów $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 oznaczymy przez $|j m\rangle$ i napiszemy odpowiednie zagadnienia własne

- $\vec{\mathbf{J}}^2 | j m \rangle = \hbar^2 \lambda_j | j m \rangle, \qquad (12.27a)$
- $J_3 | j m \rangle = \hbar m | j m \rangle, \qquad (12.27b)$

gdzie \hbar po prawej wprowadziliśmy dla zgodności wymiarów. Rozważane operatory są hermitowskie, więc bezwymiarowe liczby $\lambda_j, m \in \mathbb{R}$. Poprawny wymiar uwzględnia stała Plancka, zatem liczby λ_j, m będziemy nazywać wartościami własnymi operatorów \mathbf{J}^2 i J_3 , odpowiednio. Może się tak zdarzyć, że operatory \mathbf{J}^2 i J_3 nie wystarczają do utworzenia zupełnego zbioru obserwabli komutujących. Wówczas może istnieć kilka stanów spełniających powyższe zagadnienie własne. Wtedy będą się one różnić dodatkowym indeksem numerującym stany własne jakiejś trzeciej obserwabli, którą trzeba dołączyć, aby zbudować ZZOK. Na razie pominiemy ten ewentualny trzeci indeks, ale do dyskusji tego problemu wrócimy później. Stany $|jm\rangle$ i $|j'm'\rangle$ odpowiadają różnym wartościom własnym operatorów hermitowskich, są więc ortogonalne. Można je unormować, więc przyjmiemy

$$\langle j m | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \tag{12.28}$$

Oczywiście z (12.27) wynikają wartości oczekiwane

$$\langle j m | \vec{\mathbf{J}}^2 | j m \rangle = \hbar^2 \lambda_j, \qquad (12.29a)$$

$$\langle j m | J_3 | j m \rangle = \hbar m. \tag{12.29b}$$

Operator \vec{J} jest z założenia obserwablą, jest więc hermitowski, wobec tego operator \vec{J}^2 jest dodatnio określony, co oznacza że

$$\hbar^2 \lambda_j = \langle j m | \vec{\mathbf{J}}^2 | j m \rangle = \left\| \vec{\mathbf{J}} | j m \rangle \right\|^2 \ge 0, \quad \Longrightarrow \quad \lambda_j \ge 0.$$
(12.30)

Wobec tego zawsze znajdziemy taką liczbę nieujemną j, że możemy napisać

$$\lambda_j = j(j+1), \quad j \ge 0, \quad \text{oraz} \quad \vec{\mathbf{J}}^2 \mid j \mid m \rangle = \hbar^2 j(j+1) \mid j \mid m \rangle.$$
(12.31)

Wprowadzenie liczby j na tym etapie rozważań jest możliwe, choć na razie niekonieczne. Później, wyniknie nam ona w sposób naturalny.

12.3.2 Wartość własna *m* jest ograniczona

Wartość oczekiwana operatora J_k^2 jest nieujemna, bowiem

$$\langle jm | J_k^2 | jm \rangle = ||J_k| jm \rangle ||^2 \ge 0.$$
(12.32)

Suma dwóch liczb nieujemnych też jest nieujemna. Zatem stosując (12.27) otrzymujemy

$$0 \leq \langle jm | J_1^2 | jm \rangle + \langle jm | J_2^2 | jm \rangle$$

= $\langle jm | (J_1^2 + J_2^2) | jm \rangle$
= $\langle jm | (\vec{J}^2 - J_3^2) | jm \rangle = \hbar^2 (\lambda_j - m^2).$ (12.33)

Wnioskujemy stąd, że po pierwsze stan $|\,j\,m\,\rangle$ jest stanem własnym operatora $(J_1^2+J_2^2),$ a po drugie, że

$$\lambda_j - m^2 \ge 0. \tag{12.34}$$

To zaś oznacza, że liczba kwantowa mjest ograniczona, gdy tylko λ_j jest znane. Wobec tego, stwierdzamy, że

dla danego (określonego)
$$\lambda_j$$
: $m_{min} \leqslant m \leqslant m_{max}$ (12.35)

12.3.3 Własności $J_{\pm} | j m \rangle$

Rozważymy teraz działanie operatora podnoszącego J_+ i obniżającego J_- na stany $|jm\rangle$. Ponieważ operatory J_{\pm} komutują z \vec{J}^2 (por. (12.21)), więc

$$\vec{\mathbf{J}}^{2}(J_{\pm}|jm\rangle) = \vec{\mathbf{J}}^{2}J_{\pm}|jm\rangle = J_{\pm}\vec{\mathbf{J}}^{2}|jm\rangle = \hbar^{2}\lambda_{j}J_{\pm}|jm\rangle.$$
(12.36)

Wektor $J_{\pm}|jm\rangle$ jest więc stanem własnym operatora $\vec{\mathbf{J}}^2$ z wartością własną λ_j . Co więcej, z relacji komutacyjnej (12.17) wynika, że

$$J_{3}J_{\pm}|jm\rangle = (J_{\pm}J_{3} \pm \hbar J_{\pm})|jm\rangle$$

$$= J_{\pm}(\hbar m \pm \hbar)|jm\rangle = \hbar(m \pm 1)J_{\pm}|jm\rangle.$$
(12.37)

Oznacza to, że wektor $J_{\pm}|jm\rangle$ jest stanem własnym operatora J_3 odpowiadającym wartości własnej $(m \pm 1)$. Własności te posiada też stan $|j, m \pm 1\rangle$. Wnioskujemy więc, że musi zachodzić proporcjonalność

$$J_{\pm} | j m \rangle = C_{\pm} | j, m \pm 1 \rangle.$$
(12.38)

Stałe proporcjonalności trzeba oczywiście wyznaczyć, czym zajmiemy się dalej. Własność podnoszenia lub obniżania liczby kwantowej m wyjaśnia dlaczego operatory J_{\pm} nazywamy podnoszącym lub obniżającym.

Lemat 12.8 Operatory J_{\pm} działając na stan $|jm\rangle$ dają

$$J_{+}|jm\rangle = \hbar \sqrt{\lambda_{j} - m(m+1)} |j,m+1\rangle, \qquad (12.39a)$$

$$J_{-}|jm\rangle = \hbar \sqrt{\lambda_{j} - m(m-1)} |j,m-1\rangle, \qquad (12.39b)$$

Dowód. Na mocy relacji (12.25) otrzymujemy

$$\langle j m | J_{\mp} J_{\pm} | j m \rangle = \langle j m | \left[\vec{\mathbf{J}}^2 - J_3 (J_3 \pm \hbar) \right] | j m \rangle$$

$$= \left[\hbar^2 \lambda_j - m \hbar (m \hbar \pm \hbar) \right] \langle j m | j m \rangle$$

$$= \hbar^2 \left[\lambda_j - m (m \pm 1) \right].$$

$$(12.40)$$

Z drugiej strony, z (12.38) mamy od razu

$$\langle j m | J_{\mp} J_{\pm} | j m \rangle = ||C_{\pm}| j, m \pm 1 \rangle ||^2 = |C_{\pm}|^2,$$
 (12.41)

bowiem stany $|j, m\pm 1\rangle$ są z założenia unormowane. Zestawiając dwie powyższe równości piszemy

$$C_{\pm} = \hbar \sqrt{\lambda_j - m(m \pm 1)}$$
 (12.42)

Podstawiając ten wynik do (12.38) otrzymujemy tezę. ■

12.3.4 Wartości własne \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$

W naszych poprzednich rozważaniach stwierdziliśmy, że wartość własna m jest ograniczona, patrz (12.35). Wiemy także, że operator J_+ podnosi liczbę kwantową m o 1. Ponieważ m nie może przekroczyć m_{max} , więc musi zachodzić relacja

$$J_{+}|j,m_{max}\rangle = 0. (12.43)$$

Analogicznie, operator J_{-} obniża liczbę kwantową m o 1, lecz m nie może spaść poniżej m_{min} , więc musi też być

$$J_{-}|j,m_{min}\rangle = 0. (12.44)$$

Podziałajmy operatorem J_{-} na obie strony relacji (12.43) i skorzystajmy z (12.25) biorąc pod uwagę, że stan $|j, m_{max}\rangle$ jest stanem własnym operatorów $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 . Otrzymujemy

$$0 = J_{-}J_{+}|j, m_{max}\rangle$$

$$= [\vec{J}^{2} - J_{3}(J_{3} + \hbar)]|j, m_{max}\rangle$$

$$= \hbar^{2}[\lambda_{j} - m_{max}(m_{max} + 1)]|j, m_{max}\rangle$$
(12.45)

W podobny sposób działamy operatorem J_+ na obie strony (12.44) i mamy teraz

$$\begin{array}{rcl}
0 &=& J_{+}J_{-} | \, j, m_{min} \, \rangle \\
&=& \left[\, \vec{\mathbf{J}}^{2} - J_{3} \left(J_{3} - \hbar \right) \, \right] | \, j, m_{min} \, \rangle \\
&=& \hbar^{2} \left[\, \lambda_{j} - m_{min} \left(m_{min} - 1 \right) \, \right] | \, j, m_{min} \, \rangle
\end{array} \tag{12.46}$$

Z uzyskanych wyrażeń wynika więc układ równań

$$\begin{cases} \lambda_{j} - m_{max} (m_{max} + 1) = 0 \\ \lambda_{j} - m_{min} (m_{min} - 1) = 0. \end{cases}$$
(12.47)

Z równań tych eliminujemy λ_i , i w kolejnych krokach otrzymujemy

$$m_{max}(m_{max} + 1) = m_{min}(m_{min} - 1),$$

$$m_{max}^{2} + m_{max} - m_{min}^{2} + m_{min} = 0,$$

$$(m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min}) + (m_{max} + m_{min}) = 0,$$

$$(m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} + 1) = 0,$$

(12.48)

Ponieważ $m_{max} \ge m_{min}$ więc powyższe równanie może być spełnione tylko wtedy, gdy zeruje się pierwszy czynnik. Wnioskujemy więc, że

$$m_{max} = -m_{min}.$$
 (12.49)

Stan $|j, m_{min}\rangle$ ma najmniejszą możliwą liczbę kwantową $m = m_{min}$. Na mocy relacji (12.39a) wnioskujemy, że działając na ten stan operatorem J_+ otrzymamy nowy stan z liczbą kwantową m podniesioną o jeden, tzn $m = m_{min} + 1$. Stosując sukcesywnie operator J_+ zwiększamy liczbę m, aż wreszcie natrafimy na m_{max} . Dalsze stosowanie J_+ produkuje zera. A więc m_{min} i m_{max} muszą różnić się o liczbę całkowitą (o tyle, ile razy stosowaliśmy operator J_+). A zatem piszemy

$$m_{max} - m_{min} = 2j,$$
 (12.50)

gdzie j jest nieujemną liczbą całkowitą lub połówkową. Liczby kwantowe m_{max} i m_{min} spełniają więc równania (12.49) i (12.50). Wynika z nich oczywisty wniosek

$$m_{max} = j \qquad \text{oraz} \qquad m_{min} = -j. \tag{12.51}$$

Wobec tego wnioskujemy, że dopuszczalne wartości liczby kwantowej m to

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-2, j-1, j.$$
 (12.52)

Natomiast na mocy pierwszego z równań (12.47) otrzymujemy

$$\lambda_j = j \, (j+1), \tag{12.53}$$

przy czym wiemy, że j jest liczbą nieujemną całkowitą lub połówkową. Liczba ta, wprowadzona w (12.31), wynikła teraz w sposób naturalny z całego formalizmu, a ponadto został sprecyzowany jej charakter.

)

12.3.5 Podsumowanie

Operatory \vec{J}^2 i J_3 komutują, mają więc wspólny zbiór (ortonormalnych) wektorów własnych $\{|jm\rangle\}$, spełniających

$$\vec{\mathbf{J}}^2 | j m \rangle = \hbar^2 j (j+1) | j m \rangle, \qquad (12.54a)$$

$$J_3 | j m \rangle = \hbar m | j m \rangle, \tag{12.54b}$$

gdzie liczba kwantowa mmoże przyjmować (2j+1)wartości

$$m = -j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j.$$
(12.55)

Liczba kwantowa jjest nieujemna całkowita lub połówkowa

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots, \dots,$$
 (12.56)

Z własności operatorów J_\pm wynika, że liczba kwantowa mzmienia się krokami o wielkości jednostkowej. Wobec tego

- jeśli j połówkowa, to m też połówkowa;
- jeśli j całkowita, to m też całkowita.

Widzimy więc, że zbiory wartości własnych $\{j, m\}$ rozpadają się na dwie klasy, liczb całkowitych (tzw. przypadek bozonowy) i połówkowych (przypadek fermionowy).

Warto także przypomnieć działanie operatorów J_{\pm} na stany $|jm\rangle$:

$$J_{+}|jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j,m+1\rangle$$

= $\hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j,m+1\rangle,$ (12.57a)
$$J_{-}|jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j,m-1\rangle$$

$$= \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} | j,m-1 \rangle.$$
 (12.57b)

12.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$

12.4.1 Konstrukcja stanów $|jm\rangle$

Niech \mathcal{E} oznacza pewną przestrzeń wektorową, w której działają operatory $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 . Weźmy pod uwagę wartości własne j i m, którym odpowiada unormowany wektor $|jm\rangle$. Wektor ten tworzy podprzestrzeń $\mathcal{E}(j,m)$. Mamy teraz dwie możliwości:

- $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 tworzą ZZOK. Wektor $|jm\rangle$ jest wyznaczony jednoznacznie, dim $\mathcal{E}(j,m) = 1$.
- $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 nie tworzą ZZOK. Trzeba dobrać jakiś inny operator, który komutuje z $\vec{\mathbf{J}}^2$ i z J_3 tworząc wspólnie z nimi ZZOK. Wówczas podprzestrzeń $\mathcal{E}(j,m)$ ma wymiar dim $\mathcal{E}(j,m) = g(j,m)$, odpowiadający ilości różnych wartości własnych dodatkowego operatora (mówimy tu skrótowo o jednym operatorze, ale w razie potrzeby dobieramy ich tyle, żeby utworzyć ZZOK). W tej podprzestrzeni budujemy bazę $|\alpha, j, m\rangle$, gdzie α numeruje wartości własne dodatkowego operatora. Baza ta jest ortonormalna

$$\langle \alpha', j, m | \alpha, j, m \rangle = \delta_{\alpha' \alpha}$$
(12.58)

Dowolny wektor z podprzestrzeni $\mathcal{E}(j,m)$ można więc przedstawić w bazie

$$|\phi\rangle \in \mathcal{E}(j,m) \implies \sum_{\alpha=1}^{g(j,m)} C(\alpha) |\alpha, j, m\rangle,$$
 (12.59)

gdzie zwracamy uwagę, że zakres zmienności parametru α zależy na ogół od j.

Idąc dalej, stosujemy do wektorów $|\alpha, jm\rangle$ operatory J_{\pm} . W ten sposób (po unormowaniu) dostajemy wektory $|\alpha, jm \pm 1\rangle$ należące do odpowiednio do podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m \pm 1)$ i tworzące bazę w tych podprzestrzeniach. Ponieważ operatory J_{\pm} przyporządkowują wektorom $|\alpha, jm\rangle$ wektory $|\alpha, jm \pm 1\rangle$ w sposób jednoznaczny, więc wnioskujemy, że wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m \pm 1)$ nie ulega zmianie: dim $\mathcal{E}(j, m \pm 1) = g(j, m)$. Oczywiście możemy dalej stosować J_{\pm} tworząc $\mathcal{E}(j, m \pm 2)$. Kontynuując taką procedurę dojdziemy do $\mathcal{E}(j, \pm j)$, każda o wymiarze g(j, m). Wynika stąd, że wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m)$ nie zależy od liczby kwantowej m

$$\dim \mathcal{E}(j,m) = g(j). \tag{12.60}$$

Rozważania te ilustruje poniższa tabela. Każdą kolumnę stanowią wektory z jednej podprzestrzeni $\mathcal{E}(j,m)$. Wektory te mają te same liczby kwantowe j i m zaś różnią się liczbami $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{g_i}$.

$\mathcal{E}(j,-j)$		$\mathcal{E}(j, -j+1)$				$\mathcal{E}(j,j)$
$ \alpha_1, j, -j \rangle$	\longrightarrow J_+	$ \alpha_1,j,-j+1\rangle$	$\xrightarrow{J_+}$		\longrightarrow J_+	$ lpha_1,j,j angle$
$ lpha_2,j,-j angle$	$\xrightarrow{J_+}$	$ \alpha_2,j,-j+1\rangle$	\longrightarrow J_+		$\xrightarrow{J_+}$	$ lpha_2, j, j angle$
:		÷		:		:
$\boxed{\mid \! \alpha_{g(j)}, j, -j \! \! \rangle}$	\longrightarrow J_+	$ \alpha_{g(j)},j,-j+1\rangle$	J _+		\longrightarrow J_+	$ \alpha_{g(j)},j,j\rangle$

Liczba kwantowa *m* zmienia się (co jeden) od $m_{min} = -j$ do $m_{max} = j$, a więc przyjmuje (2j+1) wartości. Fakt ten ilustruje liczba kolumn w tabeli, których jest właśnie (2j+1).

12.4.2 Reprezentacja standardowa

W powyższych rozważaniach podprzestrzenie $\mathcal{E}(j,m)$ składały się z wektorów tworzących kolumny w tabeli. Równie dobrze możemy zbudować podprzestrzenie $\mathcal{E}_{\alpha}(j)$, które są rozpięte przez wektory różniące się liczbą m. Wiersze tabeli przedstawiają więc zbiory wektorów tworzących podprzestrzenie $\mathcal{E}_{\alpha}(j)$. Ponieważ α i j są ustalone, więc

$$\dim \mathcal{E}_{\alpha}(j) = 2j + 1. \tag{12.61}$$

Podprzestrzenie te są niezmiennicze względem operatora $\vec{\mathbf{J}}$. Operator $\vec{\mathbf{J}}^2$ nie zmienia liczb kwantowych *j* i *m*. Operatory J_1 , J_2 , J_3 , J_{\pm} mogą mieszać wektory o różnych *m*, lecz nie zmieniają *j*. A więc działanie tych operatorów na wektory z $\mathcal{E}_{\alpha}(j)$ przekształca je w inne wektory z tej samej podprzestrzeni

$$\mathcal{E}_{\alpha}(j) \xrightarrow{J_1, J_2, J_3, J_{\pm}} \mathcal{E}_{\alpha}(j).$$
(12.62)

W związku z tym operatory $\vec{\mathbf{J}}$ (i ich kombinacje) działające na tej podprzestrzeni można reprezentować za pomocą macierzy $(2j + 1) \times (2j + 1)$.

Podprzestrzeń $\mathcal{E}_{\alpha}(j)$ jest więc rozpięta przez wektory $|\alpha, j, m\rangle$ o ustalonych α i j. Cała przestrzeń \mathcal{E} będzie więc suma takich podprzestrzeni

$$\mathcal{E} = \bigoplus_{j} \bigoplus_{\alpha=1}^{g(j)} \mathcal{E}_{\alpha}(j) \tag{12.63}$$

Jeszcze raz podkreślamy, że zakres zmienności parametru α zależy od konkretnej wartości j. Wektory rozpinające całą przestrzeń tworzą bazę ortonormalną, zatem

$$\langle \alpha', j', m' | \alpha, j, m \rangle = \delta_{\alpha' \alpha} \, \delta_{j' j} \, \delta_{m' m}, \qquad (12.64)$$

bowiem indeksy α , j i m numerują wartości własne obserwabli (operatorów hermitowskich). Wektory $|\alpha, j, m\rangle$ spełniają także relację zupełności.

$$\sum_{j} \sum_{\alpha=1}^{g(j)} \sum_{m=-j}^{j} |\alpha, j, m\rangle \langle \alpha, j, m| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(12.65)

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ można w sposób jednoznaczny rozłożyć na wektory bazy

$$|\psi\rangle = \sum_{j} \sum_{\alpha=1}^{g(j)} \sum_{m=-j}^{j} C_{jm}(\alpha) |\alpha, j, m\rangle.$$
(12.66)

gdzie $C_{jm}(\alpha) = \langle \alpha, j, m | \psi \rangle$. Wektory $|\alpha, j, m \rangle$ są wektorami własnymi obserwabli $\vec{\mathbf{J}}^2$, J_3 oraz pewnego \hat{A} (które komutują parami i tworzą ZZOK). Zatem

$$\vec{\mathbf{J}}^{2}|\alpha, j, m\rangle = \hbar^{2} j (j+1) |\alpha, j, m\rangle$$
(12.67a)

$$J_3|\alpha, j, m\rangle = m\hbar |\alpha, j, m\rangle$$
(12.67b)

$$\hat{A}|\alpha, j, m\rangle = a_{\alpha j} |\alpha, j, m\rangle$$
(12.67c)

Wartości własne $a_{\alpha j}$ obserwabli \hat{A} numerujemy indeksami α , j, co jest wyrazem zależności tego, ile wartości własnych $a_{\alpha j}$ odpowiada danemu j. Sens fizyczny obserwabli \hat{A} zależy od kontekstu fizycznego. Jeżeli \vec{J}^2 i J_3 stanowią ZZOK, to wówczas $\alpha \equiv 1$ i $g(j) \equiv_j 1$, co oznacza, że dodatkowy parametr jest zbyteczny i nie wnosi żadnych informacji.

Rozdział 13

Orbitalny momentu pędu

13.1 Ogólne własności orbitalnego momentu pędu

13.1.1 Przypomnienie wyników

W poprzednim rozdziale wprowadziliśmy orbitalny moment pędu cząstki poprzez odwołanie się do fizyki klasycznej i do zasady odpowiedniości. W *Uzupełnieniach* omówiliśmy natomiast jego związek z obrotami. Zbierzemy teraz uzyskane uprzednio rezultaty.

Operator orbitalnego momentu pędu jest operatorem wektorowym mającym trzy składowe

$$\vec{\mathbf{L}} = (L_1, L_2, L_3) \qquad \text{gdzie} \qquad L_k = \varepsilon_{kmn} x_m p_n,$$
(13.1)

utworzonych za pomocą operatorów położenia i pędu. Składowe L_k spełniają kanoniczną relację komutacyjną

$$[L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{mnp} L_p, \qquad (13.2)$$

Relacja ta, z jednej strony, wynika z kanonicznej relacji komutacyjnej dla położenia i pędu $[x_m, p_n] = i\hbar \delta_{mn}$, a z drugiej strony, jest konsekwencją własności obrotów.

Wszystkie własności operatora $\vec{\mathbf{J}}$ omówione w poprzednim rozdziale zostały wyprowadzone w oparciu o identyczną relacją komutacyjną. Dlatego też wszystkie wyniki poprzedniego rozdziału możemy prawie automatycznie zastosować do orbitalnego momentu pędu. Wystarczy tylko dopasować notację. Definiujemy więc operator całkowitego orbitalnego momentu pędu oraz operatory podnoszący i obniżający

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2, \qquad \qquad L_{\pm} = L_1 \pm iL_2. \tag{13.3}$$

Wszelkie relacje komutacyjne przenosimy bez trudu, zmieniając w odpowiedni sposób notację. Dowody przebiegają zupełnie analogicznie. A zatem mamy teraz

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{L}}^2, \ L_m \end{bmatrix} = 0, \qquad \begin{bmatrix} L_3, \ L_{\pm} \end{bmatrix} = \pm \hbar L_{\pm}, \qquad (13.4a)$$

$$[L_{\pm}, L_{\mp}] = 2\hbar L_3, \qquad [\vec{\mathbf{L}}^2, L_{\pm}] = 0.$$
 (13.4b)

Obowiązują też podobne relacje operatorowe

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = \frac{1}{2} \left(L_{\pm} L_{\mp} + L_{\mp} L_{\pm} \right) + L_3^2, \tag{13.5a}$$

$$L_{\pm} L_{\pm} = \vec{\mathbf{L}}^2 - L_3 (L_3 \pm \hbar), \qquad (13.5b)$$

które można sprawdzić takimi samymi rachunkami jak w poprzednim rozdziale.

13.2 Wartości własne i wektory własne

Wyprowadzenie wartości i stanów własnych operatora momentu pędu \vec{J} bazowało wyłącznie na regułach komutacyjnych. Wobec tego, że tutaj mamy te same reguły, więc znów przenosimy wyniki zmieniając jedynie w odpowiedni sposób notację.

Niech $|l, m\rangle$ oznacza unormowany stan własny operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 , wówczas

$$\vec{\mathbf{L}}^2 | l, m \rangle = \hbar^2 l(l+1) | l, m \rangle, \qquad (13.6a)$$

$$L_3 | l, m \rangle = \hbar m | l, m \rangle, \tag{13.6b}$$

Układ fizyczny po obróceniu o kąt 2π musi wracać do stanu wyjściowego. Stąd też wynika, że liczby kwantowe l oraz m są liczbami całkowitymi. Wniosek ten, nie mający na razie żadnego uzasadnienia, wyprowadzimy w dalszym ciągu wykładu.

Konstrukcja stanów własnych przebiega analogicznie jak w ogólnym przypadku. Podprzestrzeń $\mathcal{E}(\alpha, l)$ zawiera (2l + 1) wektorów odpowiadających różnym dopuszczalnym wartościom liczby m. Liczba α numeruje stany własne, jakiejś innej obserwabli, jeśli dwa operatory $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 nie wystarczają do utworzenia zupełnego układu komutujących obserwabli. Stany $|\alpha, l, m\rangle$ tworzą zbiór zupełny i ortonormalny

$$\langle \alpha, l, m \,|\, \beta, l', m' \,\rangle = \delta_{\alpha\beta} \,\delta_{ll'} \,\delta_{mm'} \tag{13.7}$$

Co więcej, omawiana podprzestrzeń jest inwariantna względem operatorów \mathbf{L} , a także nieredukowalna, tzn. nie ma mniejszej podprzestrzeni zawartej w $\mathcal{E}(\alpha, l)$, która byłaby inwariantna względem operatorów orbitalnego momentu pędu.

13.2.1 Elementy macierzowe

Zebrane tu rezultaty łatwo wynikają z poprzedniego rozdziału.

$$\langle l,m | \vec{\mathbf{L}}^2 | l',m' \rangle = \hbar^2 l(l+1) \,\delta_{ll'} \,\delta_{mm'}, \qquad (13.8a)$$

$$\langle l,m | L_3 | l',m' \rangle = \hbar m \,\delta_{ll'} \,\delta_{mm'}, \qquad (13.8b)$$

$$\langle l, m | L_{\pm} | l', m' \rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m'(m'\pm 1)} \, \delta_{ll'} \, \delta_{m,m'\pm 1} = \hbar \sqrt{(l \mp m')(l \pm m' + 1)} \, \delta_{ll'} \, \delta_{m,m'\pm 1}.$$
 (13.8c)

Z definicji L_{\pm} w (13.3) oraz z (13.8
c) wynikają dwa dalsze elementy macierzowe

$$\langle l,m | L_1 | l',m' \rangle = \frac{\hbar}{2} \,\delta_{ll'} \left[\sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \,\delta_{m,m'+1} + \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \,\delta_{m,m'-1} \right],$$

$$\langle l,m | L_2 | l',m' \rangle = \frac{\hbar}{2i} \,\delta_{ll'} \left[\sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \,\delta_{m,m'+1} \right]$$

$$(13.9a)$$

$$\frac{2i}{\sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)}} \delta_{m,m'-1}], \qquad (13.9b)$$

które wynikają z dodania i odjęcia stronami formuł (13.8c) dla operatorów L_+ oraz L_- .

13.3 Orbitalny moment pędu w reprezentacji położeniowej

Zarówno w poprzednim rozdziale, jak i w Uzupełnieniach znaleźliśmy jawną postać składowych operatora \vec{L} w reprezentacji położeniowej:

$$L_1 = L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \qquad (13.10a)$$

$$L_2 = L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \qquad (13.10b)$$

$$L_3 = L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$
(13.10c)

Formuły te zapisane są we współrzędnych kartezjańskich, które jak się okazuje w praktyce, nie są zbyt wygodne. Jak wspominaliśmy, dyskutując zasadę odpowiedniości, operatory powinny być konstruowane we współrzędnych kartezjańskich, a dopiero potem można przejść do innych współrzędnych. Tak też teraz zrobimy, transformując składowe (13.10) orbitalnego momentu pędu do współrzędnych sferycznych.

13.3.1 Współrzędne kartezjańskie i sferyczne

Przypominamy związek między współrzędnymi kartezjańskimi i sferycznymi

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad \qquad y = r\sin\theta\sin\varphi, \qquad \qquad z = r\cos\theta, \qquad (13.11)$$

oraz relacje odwrotne

$$r^{2} = x^{2} + y^{2} + z^{2}, \qquad \cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^{2} + y^{2} + z^{2}}}, \qquad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x}.$$
 (13.12)

Zamiana zmiennych

Przejście we wzorach (13.10) od współrzędnych kartezjańskich do sferycznych jest raczej ćwiczeniem w różniczkowaniu. Zbierzemy ważne rezultaty pośrednie, podając ich wyprowadzenia jedynie w skrócie.

Macierz zamiany współrzędnych jest następująca

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi, \qquad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi, \qquad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta,
\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, \qquad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, \qquad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}
\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.$$
(13.13)

Obliczenia dziewięciu pochodnych tworzących powyższą macierz są bardzo proste. Naszkicujemy jednak sposób obliczania niektórych z nich. A mianowicie, z (13.12) otrzymujemy

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} 2x = \frac{x}{r} = \sin\theta\cos\varphi.$$
(13.14)

Analogicznie obliczamy pozostałe dwa elementy pierwszego wiersza macierzy (13.13). Bierzemy teraz drugą z relacji (13.12), przy czym po lewej stronie stosujemy reguły różniczkowania dla funkcji złożonej $\cos \theta = \cos[\theta(x)]$. W ten sposób mamy

$$-\sin\theta \ \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \ \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = -\frac{1}{2} \ z \ (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \ 2x$$
$$= -\frac{z \ x}{r^3} = -\frac{1}{r} \ \sin\theta\cos\theta\cos\varphi, \tag{13.15}$$

gdzie skorzystaliśmy również ze związków (13.11). Otrzymaliśmy więc pierwszy wyraz w drugim wierszu macierzy (13.13). Postępując całkiem analogicznie z trzecią relacją w (13.12) dostajemy

$$\frac{1}{\cos^2\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{y}{x} = -\frac{y}{x^2} = -\frac{\sin\varphi\sin\theta}{r\cos^2\varphi\sin^2\theta},\tag{13.16}$$

skąd po uproszczeniu dostajemy pierwszy człon trzeciego wiersza macierzy (13.13).

Otrzymana wyżej tablica pochodnych pozwala wyrazić pochodne obliczane względem współrzędnych kartezjańskich przez pochodne we współrzędnych sferycznych. I tak, w myśl zasad różniczkowania funkcji złożonych otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$
(13.17)

Korzystając z pochodnych zebranych w tablicy (13.13) dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi \,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \,\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta} \,\frac{\partial}{\partial \varphi}.$$
(13.18)

W ten sam sposób obliczamy pozostałe operatory różniczkowania względem zmiennych kartezjańskich przez odpowiednie operatory we współrzędnych sferycznych. Wyniki są następujące

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi \,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r} \,\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta} \,\frac{\partial}{\partial \varphi},\tag{13.19}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \,\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \,\frac{\partial}{\partial \theta}.$$
(13.20)

13.3.2 Operatory L_k we współrzędnych sferycznych

Obliczenia składowych L_k operatora orbitalnego momentu pędu we współrzędnych sferycznych polegają na podstawieniu wzorów (13.17,13.19,13.20) do formuł (13.10). Wygląda to skomplikowanie, jednak wiele członów znosi się parami. Wykorzystanie elementarnych relacji trygonometrycznych także daje znaczne uproszczenia. Nie ma tu więc żadnych trudności koncepcyjnych, a jedynie mamy do czynienia z dość żmudnymi rachunkami. Pokażemy tutaj jak obliczać jedną ze składowych operatora momentu pędu. Pozostałe oblicza się bardzo podobnie i dlatego podamy tylko gotowe rezultaty.

Na podstawie wzoru (13.10), do którego podstawiamy odpowiednie formuły (13.11) oraz (13.20) i (13.19), dla pierwszej składowej operatora momentu pędu mamy

$$L_{1} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right].$$
(13.21)

Wyrazy zawierające $\partial/\partial r$ skracają się,

$$L_{1} = -i\hbar \left[-\sin^{2}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos^{2}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta \cos\varphi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right]$$
$$= i\hbar \left[\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right], \qquad (13.22)$$

co kończy obliczenia. W analogiczny sposób obliczamy dwie pozostałe składowe operatora \vec{L} we współrzędnych sferycznych. Rezultaty wyrażają się wzorami

$$L_1 = L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} \, + \, \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \tag{13.23a}$$

$$L_2 = L_y = i\hbar \left(-\cos\varphi \,\frac{\partial}{\partial\theta} + \,\operatorname{ctg}\theta\sin\varphi \,\frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \tag{13.23b}$$

$$L_3 = L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$
 (13.23c)

Ponieważ składowe podnosząca i obniżająca wyrażają się jako kombinacje L_1 oraz L_2 , więc z powyższych wzorów łatwo uzyskujemy

$$L_{+} = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_{-} = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).$$
(13.24)

Warto przypomnieć, że sprzężenie operatora różniczkowania zmienia jego znak, to znaczy

$$\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)^{\dagger} = -\frac{\partial}{\partial\theta}, \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)^{\dagger} = -\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad (13.25)$$

dzięki czemu, z relacji (13.24) widzimy, że operatory L_+ oraz L_- są swymi sprzężeniami, tj. $L_+^{\dagger} = L_-$, i na odwrót.

13.3.3 Operator \vec{L}^2 we współrzędnych sferycznych

W tym wypadku niezbędne obliczenia są nadal koncepcyjnie proste, lecz jeszcze bardziej skomplikowane. Wynika to stąd, że zgodnie z (13.3) musimy obliczyć kwadraty operatorów przedstawionych we wzorach (13.23). Prześledzimy obliczenia operatora L_1^2 . Z (13.23a) mamy

$$L_{1}^{2} = -\hbar^{2} \left(\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
$$= -\hbar^{2} \left[\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \, \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right].$$
(13.26)

Pozostaje wykonać niezbędne różniczkowania. Otrzymujemy

$$L_{1}^{2} = -\hbar^{2} \left[\sin^{2}\varphi \frac{\partial^{2}}{\partial\theta^{2}} - \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} + 2\sin\varphi\cos\varphi\operatorname{ctg}\theta \frac{\partial^{2}}{\partial\theta\partial\varphi} + \operatorname{ctg}\theta\cos^{2}\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}^{2}\theta\cos\varphi\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} + \operatorname{ctg}^{2}\theta\cos^{2}\varphi \frac{\partial^{2}}{\partial\varphi^{2}} \right].$$
(13.27)

Niestety powyższego wzoru nie da się uprościć. Podobnie nieprzyjemny wynik otrzymamy obliczając kwadrat L_2 . W tym wypadku mamy

$$L_{2}^{2} = -\hbar^{2} \left[\cos^{2}\varphi \frac{\partial^{2}}{\partial\theta^{2}} + \frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} - 2\sin\varphi\cos\varphi\operatorname{ctg}\theta \frac{\partial^{2}}{\partial\theta\partial\varphi} + \operatorname{ctg}\theta\sin^{2}\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}^{2}\theta\sin\varphi\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} + \operatorname{ctg}^{2}\theta\sin^{2}\varphi \frac{\partial^{2}}{\partial\varphi^{2}} \right].$$
(13.28)

Choć oba uzyskane wyrażenia są mocno złożone, jednak wiele członów różni się tylko znakiem. Pozostałe ładnie się grupują. Biorąc pod uwagę jedynkę trygonometryczną, otrzymujemy sumę

$$L_1^2 + L_2^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \, \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}^2 \theta \, \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \tag{13.29}$$

Na szczęście, z (13.23c) w trywialny sposób mamy

$$L_3^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$
(13.30)

Wobec tego operator kwadratu orbitalnego momentu pędu we współrzędnych sferycznych wyraża się wzorem

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \, \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \operatorname{ctg}^2 \theta) \, \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$
(13.31)

Pozostaje doprowadzić powyższy wynik do wygodniejszej postaci. Przede wszystkim z elementarnej trygonometrii

$$1 + \operatorname{ctg}^2 \theta = \frac{1}{\sin^2 \theta} \tag{13.32}$$

Co więcej, nietrudno jest otrzymać następującą relację różniczkową

$$\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{1}{\sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ = \frac{1}{\sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \right) \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \\ = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$
(13.33)

Wykorzystując powyższe relacje pomocnicze w (13.31) otrzymujemy końcowe wyrażenie dla kwadratu orbitalnego momentu pędu.

Podsumowanie

Formuły dla operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 w reprezentacji położeniowej wyrażone we współrzędnych sferycznych są podstawowymi wynikami tego paragrafu. Zbieramy je tu razem

$$\vec{\mathbf{L}}^{2} = -\hbar^{2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2}\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial\varphi^{2}} \right]$$
(13.34a)

$$L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{13.34b}$$

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \qquad (13.34c)$$

Wzory te okażą się szczególnie wygodne w dalszych zastosowaniach. Zwróćmy także uwagę, że operator orbitalnego momentu pędu zależy jedynie od zmiennych kątowych, co wskazuje na jego ścisłe powiązanie z obrotami.

13.3.4 Wartości własne i funkcje własne \vec{L}^2 i L_3

Wnioski z ogólnego formalizmu

Operatory $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 spełniają kanoniczne relacje komutacyjne (13.2), a także zagadnienia własne (13.6). Na podstawie ogólnej teorii z poprzedniego rozdziału wiemy, że liczby l są całkowite lub połówkowe, natomiast m zmienia się od -l do +l skokowo co jeden. Stwierdziliśmy, że naturalne jest pracować w reprezentacji położeniowej, a na dodatek we współrzędnych sferycznych. Celem naszym jest więc teraz znalezienie funkcji własnych (w tymże układzie współrzędnych), a także przedyskutowanie wartości własnych.

Operator **L** zależy jedynie od zmiennych kątowych, dlatego w reprezentacji położeniowej wprowadzamy bazę za pomocą stanów kątowych $|\theta\varphi\rangle = |\Omega\rangle$ (gdzie Ω to kąt bryłowy), którym na podstawie ogólnych rozważań o reprezentacjach w przestrzeni Hilberta, przypisujemy następujące własności.

(i) Ortonormalność (zmienne ciągłe)

$$\langle \theta \varphi | \theta' \varphi' \rangle = \frac{1}{\sin \theta} \,\delta(\theta - \theta') \,\delta(\varphi - \varphi')$$
(13.35)

(ii) Zupełność

$$\int_{0}^{\pi} d\theta \sin \theta \int_{0}^{2\pi} d\varphi |\theta \varphi\rangle \langle \theta \varphi| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(13.36)

Zauważmy że całkując po kącie bryłowym mamy: $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$, dlatego też w powyższych wzorach pojawił się $\sin \theta$.

Odwołując się do ogólnych reguł zapisu operatorów w wybranej reprezentacji, przepisujemy równania własne (13.6) w reprezentacji położeniowej $|\theta \varphi\rangle$

$$\langle \theta \varphi | \vec{\mathbf{L}}^2 | l m \rangle = \vec{\mathbf{L}}^2 \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar^2 l(l+1) \langle \theta \varphi | l m \rangle, \qquad (13.37a)$$

$$\langle \theta \varphi | L_3 | l m \rangle = L_3 \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar m \langle \theta \varphi | l m \rangle, \qquad (13.37b)$$

Lewe strony są po prostu elementami macierzowymi operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ i L_3 w reprezentacji położeniowej. W środkowych członach rozumiemy, że odpowiednie operatory są wyrażone w reprezentacji $|\theta \varphi\rangle$, czego już nie zaznaczamy górnym indeksem. Oczywiście więc są to operatory w postaci (13.34). Natomiast po prawej mamy wyrażenia wynikłe z równań własnych (13.6).

Wykorzystując więc postać operatorów orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej możemy napisać równania własne dla funkcji falowych $\langle \theta \varphi | l m \rangle$, które możemy oczywiście nazwać funkcjami własnymi (w reprezentacji położeniowej) orbitalnego momentu pędu, należącymi do wartości własnych l i m. Posługujemy się tu terminologią ustaloną przy dyskusji reprezentacji w przestrzeni Hilberta. A zatem z (13.34), (13.37) otrzymujemy parę równań różniczkowych

$$-\hbar^{2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^{2} \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \varphi^{2}} \right] \langle \theta \varphi | l m \rangle =$$
$$= \hbar^{2} l (l+1) \langle \theta \varphi | l m \rangle$$
(13.38a)

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar m \langle \theta \varphi | l m \rangle.$$
(13.38b)

Równania te pozwalają na wyciągnięcie szeregu ważnych wniosków. Przede wszystkim zauważmy, że z równania (13.38b) wynika faktoryzacja funkcji własnych

$$\langle \theta \varphi | l m \rangle = g(\varphi) F_{lm}(\theta).$$
 (13.39)

Po wstawieniu tak sfaktoryzowanej funkcji do równania (13.38b), stwierdzamy, że funkcja $F_{lm}(\theta)$ skraca się. W ten sposób otrzymujemy równanie zawierające tylko funkcję $g(\varphi)$. Ma ono postać

$$-i\frac{\partial}{\partial\varphi}g(\varphi) = m g(\varphi). \tag{13.40}$$

Scałkowanie tego równania jest trywialne. Stałą całkowania przyjmujemy za dowolną i włączoną do funkcji F_{lm} . Wobec tego

$$g(\varphi) = e^{im\varphi}.$$
(13.41)

Z drugiej strony, podstawiając sfaktoryzowaną postać funkcji własnej do wzoru (13.38a) widzimy, że dwukrotne różniczkowanie po kącie φ wyprodukuje czynnik $-m^2$ i poza tym nie zmieni funkcji $g(\varphi)$. Wobec tego, w równaniu tym, na skutek faktoryzacji (13.39) funkcja $g(\varphi)$ skróci się po obu stronach. W rezultacie uzyskamy równanie wyłącznie dla funkcji $F_{lm}(\theta)$.

Otrzymana postać funkcji $g(\varphi)$ ma bardzo istotne konsekwencje. Stan układu fizycznego nie może się zmienić, jeśli dokonamy obrotu układu fizycznego o kąt 2π wokół osi z. Oznacza to, że musi być spełniony warunek

$$g(\varphi) = g(\varphi + 2\pi) = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi} e^{2im\pi} = e^{im\varphi}.$$
 (13.42)

A zatem musi być $e^{2im\pi} = 1$. Stąd zaś wynika, że liczba kwantowa *m* może przyjmować jedynie wartości całkowite. Możemy powiedzieć, że żądanie, aby *m* było liczbą całkowitą wynika z żądania niezmienniczości stanu układu fizycznego przy obrotach o kąt 2π . Z faktu, że *m* jest liczbą całkowitą, automatycznie wynika, że liczba kwantowa *l* też musi być liczbą całkowitą, bowiem *m* zmienia się od -l do +l co jeden.

Podsumujmy wnioski wynikające z ogólnych rozważań, które prowadziliśmy w reprezentacji położeniowej.

• Liczby kwantowe charakteryzujące wartości własne orbitalnego momentu pędu są liczbami całkowitymi.

$$l = 0, 1, 2, \dots$$
 (13.43a)

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l.$$
(13.43b)

• Funkcje własne orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej (we współrzędnych sferycznych) faktoryzują się

$$\langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta).$$
 (13.44)

• Podstawienie faktoryzacji (13.44) do wzoru (13.38a) daje równanie, które spełniają funkcje $F_{lm}(\theta)$

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]F_{lm}(\theta) = l(l+1)F_{lm}(\theta).$$
(13.45)

gdzie l i m są całkowite (jak wyżej). Wyznaczenie funkcji $F_{lm}(\theta)$ będzie celem naszych dalszych rozważań.

13.4 Harmoniki sferyczne

13.4.1 Wprowadzenie

Funkcje własne (13.44) orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej

$$Y_{lm}(\theta,\varphi), = \langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta), \qquad (13.46)$$

nazwiemy harmonikami sferycznymi. Jako funkcje własne obserwabli, harmoniki sferyczne muszą spełniać typowe warunki nakładane na funkcje falowe.

• Harmoniki sferyczne powinny tworzyć zbiór funkcji ortonormalnych, tj muszą spełniać

$$\delta_{ll'} \,\delta_{mm'} = \langle l \, m \, | \, l' \, m' \rangle \\ = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \, \langle l \, m \, | \, \theta \, \varphi \, \rangle \langle \, \theta \, \varphi \, | \, l' \, m' \, \rangle \\ = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \, Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \, Y_{l'm}(\theta, \varphi).$$
(13.47)

Pierwsza równość jest wyrazem ortonormalności stanów własnych orbitalnego momentu pędu. Druga wynika z zastosowania relacji zupełności (13.36) do równości poprzedniej. Trzeci krok to po prostu zastosowanie definicji (13.46).

• Stany własne orbitalnego momentu pędu muszą być bazą zupełną. Wobec tego muszą spełniać warunek

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} |l m\rangle \langle l m| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(13.48)

Z ortonormalności bazy $|\theta \varphi\rangle$ (por. (13.35)) oraz z powyższego, wynika ciąg równości

$$\frac{1}{\sin\theta} \,\delta(\theta - \theta') \,\delta(\varphi - \varphi') = \langle \theta \,\varphi \,|\, \theta' \,\varphi' \,\rangle \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \langle \theta \,\varphi \,|\, l \,m \,\rangle \langle l \,m \,|\, \theta' \,\varphi' \,\rangle \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\theta, \varphi) \,Y_{lm}^{*}(\theta', \varphi'),$$
(13.49)

co stanowi relację zupełności dla harmonik sferycznych.

13.4.2 Konstrukcja harmonik sferycznych

Uwagi wstępne

Konstrukcję harmonik sferycznych można prowadzić na różne sposoby. Przedstawimy tu zarys jednego z nich, a szczegóły omówimy w *Dodatkach matematycznych*. Zauważmy najpierw, że z ogólnej teorii wynika, iż stan $|l,l\rangle$ odpowiadający maksymalnej wartości m (dla danego l) musi spełniać relację

$$L_{+} | l, l \rangle = 0. \tag{13.50}$$

Jeśli teraz bra $\langle \theta \varphi |$ podziała z lewej na powyższą równość, to automatycznie przejdziemy do reprezentacji położeniowej. Biorąc operator L_+ według (13.34c) otrzymamy równanie

$$e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i\operatorname{ctg}\theta \,\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) Y_{ll}(\theta,\varphi) = 0.$$
(13.51)

Z definicji (13.46) wynika $Y_{ll}(\theta, \varphi) = e^{il\varphi} F_{ll}(\theta)$, co podstawiamy do naszego równania. W wyniku elementarnych manipulacji otrzymujemy

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta F_{ll}(\theta) = 0, \qquad (13.52)$$

gdzie już możemy używać zwykłych pochodnych, bo $F_{ll}(\theta)$ jest funkcją jednej zmiennej. W tym momencie możemy naszkicować procedurę konstrukcji harmonik sferycznych.

- Rozwiązując równanie (13.52) zbudujemy funkcję $e^{il\varphi} F_{ll}(\theta)$, która trzeba unormować. W ten sposób znajdziemy harmonikę $Y_{ll}(\theta, \varphi)$.
- Dalej, pracując cały czas w reprezentacji położeniowej, będziemy działać na $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ operatorem obniżającym L_- . W ten sposób wygenerujemy harmoniki sferyczne o coraz to mniejszym numerze m. Na przykład, w pierwszym takim kroku mamy

$$Y_{l,l-1}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | l, l-1 \rangle$$

$$\propto L_{-} \langle \theta \varphi | l, l \rangle = L_{-} Y_{l,l}(\theta,\varphi).$$
(13.53)

Przy przejściu do drugiej linii wpisaliśmy znak proporcjonalności, ponieważ operator L_+ produkuje pewien dodatkowy czynnik, który trzeba wyeliminować prowadząc normowanie harmonik sferycznych.

• Kontynuując stosowanie L_- będziemy budować harmoniki sferyczne o coraz mniejszych liczbach m, aż wreszcie dojdziemy do $m_{min} = -l$.

Obliczenia $F_{ll}(\theta)$

Aby efektywnie skorzystać z takiej procedury musimy najpierw wyznaczyć funkcję $F_{ll}(\theta)$ z równania (13.52). Równanie to przepisujemy w postaci

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{d\theta} = l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_{ll}(\theta).$$
(13.54)

Jest to równanie o rozdzielających się zmiennych

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{F_{ll}(\theta)} = l \frac{d \sin \theta}{\sin \theta}, \qquad (13.55)$$

które prosto scałkować. Otrzymujemy

$$F_{ll}(\theta) = C_l \, (\sin\theta)^l \,, \tag{13.56}$$

gdzie C_l jest stałą całkowania, którą trzeba określić na drodze normowania. Wobec tego, pierwsza skonstruowana harmonika sferyczna jest postaci

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = C_l e^{il\varphi} (\sin\theta)^l, \qquad (13.57)$$

co trzeba unormować.

Normowanie

Przystępujemy więc do normowania. Na podstawie (13.47) musimy mieć

$$1 = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |C_l|^2 e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l e^{il\varphi} (\sin \theta)^l$$

= $2\pi |C_l|^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta (\sin \theta)^{2l}.$ (13.58)

Zamieniamy zmienną całkowani
a $x=\cos\theta.$ Otrzymana funkcja podcałkowa jest parzysta i wobec tego mamy

$$1 = 4\pi |C_l|^2 \int_0^1 dx \left(1 - x^2\right)^l = 4\pi |C_l|^2 I_1(l).$$
(13.59)

Całka $I_1(l)$ jest obliczona w Dodatkach matematycznych. Rezultat jest następujący

- 0

$$I_1(l) = \int_0^1 dx \, \left(1 - x^2\right)^l = \frac{\left[2^l l!\right]^2}{(2l+1)!}.$$
(13.60)

Podstawiając tę całkę do wzoru (13.59) łatwo otrzymujemy

$$|C_l| = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{1}{2^l l!}.$$
(13.61)

Harmonika $Y_{ll}(\theta\varphi)$

Do określenia pozostaje jedynie faza stałej normalizacyjnej. Przyjmujemy tutaj fazę równą $(-1)^l$, a przyczyny tego wyboru omówimy w *Dodatkach matematycznych*. Wstawiając obliczoną stałą do wzoru (13.57) otrzymujemy ostateczną postać skonstruowanej harmoniki sferycznej

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin\theta)^l.$$
(13.62)

Stosując teraz operator obniżający L_{-} możemy działać nim na uzyskaną harmonikę. W ten sposób otrzymamy $Y_{l,l-1}(\theta, \varphi)$. Procedurę tę omawiamy szczegółowo w *Dodatkach matematycznych*.

13.4.3 Harmoniki sferyczne – zebranie informacji

Nie możemy tu prowadzić wykładu dotyczącego teorii funkcji specjalnych. Zbierzemy tu jedynie rezultaty wyprowadzone w *Dodatkach matematycznych* i przedstawimy wzory pożyteczne w dalszym ciągu wykładu.

Harmoniki sferyczne – funkcje własne orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej – można przedstawić na dwa równoważne sposoby

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l}}{2^{l} l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^{m}} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l} \\ = \frac{(-1)^{l+m}}{2^{l} l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \\ \times e^{im\varphi} (\sin\theta)^{m} \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}.$$
(13.63)

Z powyższych określeń harmonik sferycznych wynika relacja sprzężenia zespolonego

$$[Y_{lm}(\theta,\varphi)]^* = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi).$$
(13.64)

Harmoniki sferyczne można zapisać za pomocą stowarzyszonych funkcji Legendre'a (patrz $Dodatek \ matematyczny \ D$) w postaci

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta), \qquad (13.65a)$$

gdzie $m \ge 0$. Natomiast dla m < 0 mamy

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta).$$
(13.65b)

W *Dodatku matematycznym D* sprawdzamy, poprzez bezpośrednie obliczenia, że tak zadane harmoniki sferyczne istotnie są rozwiązaniami zagadnień własnych (13.37).

Przy odbiciu przestrzennym gdy kąty sferyczne ulegają następującym zamianom

$$\theta \longrightarrow \pi - \theta, \qquad \varphi \longrightarrow \varphi + \pi, \qquad (13.66)$$

harmoniki sferyczne mają własność

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \xrightarrow[odbicie]{} Y_{lm}(\pi-\theta,\varphi+\pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (13.67)$$

co, jak mówimy, określa parzystość harmonik sferycznych.

Posługując się wzorem (13.63) możemy bez trudu wyliczyć i wypisać kilka pierwszych harmonik sferycznych. Dla l = 0 jedynie możliwą wartością m jest zero. Zatem

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 0 0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}.$$
(13.68)

Dla przypadku l=1mamy trzy możliwe wartości m=-1,0,1. A więc mamy też trzy harmoniki sferyczne

$$Y_{1,\pm 1}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 1 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta, \qquad (13.69a)$$

$$Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 1 0 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$
(13.69b)

Dla l=2mamy pięć możliwych m=-2,-1,0,1,2.Odpowiednie pięć harmonik sferycznych ma postać

$$Y_{2,\pm2}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 2 \rangle = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta, \qquad (13.70a)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta, \qquad (13.70b)$$

$$Y_{2,0}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | 2 0 \rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2 \theta - 1 \right).$$
(13.70c)

Często przydatna jest relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \cos\theta = Y_{l+1,m}(\theta,\varphi) \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} + Y_{l-1,m}(\theta,\varphi) \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}$$
(13.71)

Harmoniki sferyczne stanowią zupełny zbiór funkcji ortonormalnych, tzn. zachodzi relacja ortonormalności (13.47), a także relacja zupełności (13.49). Tak więc harmoniki sferyczne stanowią bazę w przestrzeni funkcji zmiennych kątowych (θ, φ). Oznacza to, że dowolną funkcję $f(\theta, \varphi)$ można rozłożyć w szereg

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm} Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (13.72)$$

przy czym współczynniki rozwinięcia dane są jako całki w reprezentacji położeniowej (we współrzędnych sferycznych)

$$C_{lm} = \langle l m | f \rangle = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi).$$
(13.73)

Na koniec zauważmy, że harmoniki sferyczne, a ściślej ich część zależna od kąta θ , są powiązane ze stowarzyszonymi wielomianami Legendre'a. Związek ten omawiamy w *Dodatkach matematycznych*.

Rozdział 14

Stany stacjonarne w potencjale centralnym

14.1 Postawienie problemu

Jednym z najważniejszych problemów mechaniki kwantowej jest wyjaśnienie struktury atomu. W najprostszym atomie – atomie wodoru – proton i elektron oddziałują coulombowsko. Jest to oddziaływanie centralne, dlatego też rozdział niniejszy poświęcimy omówieniu kwantowo-mechanicznego problemu ruchu cząstki w polu sił centralnych.

- Najpierw przypomnimy problem klasyczny tzw. zagadnienie Keplera.
- Omówimy stacjonarne równanie Schrödingera z potencjałem centralnym. Pokażemy, że wygodne jest przejście do współrzędnych sferycznych.
- Rozpoznając operator całkowitego momentu pędu, utworzymy odpowiedni zupełny zbiór obserwabli komutujących. Pozwoli to przeprowadzić separację zmiennych, co w konsekwencji zredukuje wyjściowe, trójwymiarowe równanie Schrödingera do tzw. równania radialnego (już jednowymiarowego). Przedyskutujemy też najważniejsze własności tego równania.
- Pokażemy, że kwantowo-mechaniczne zagadnienie ruchu dwóch ciał można (podobnie jak w mechanice klasycznej) sprowadzić do problemu ruchu względnego w układzie środka masy. Problem dwóch ciał zostaje w ten sposób sprowadzony do zagadnienia Keplera dla ciała o masie zredukowanej. Przejście takie jest możliwe dla wszystkich potencjałów centralnych.

14.1.1 Przypomnienie klasycznego problemu Keplera

Rozważmy cząstkę o masie μ poruszającą się w pewnym polu, przy czym (przynajmniej na razie) nie precyzujemy charakteru tego oddziaływania. Założymy ponadto, że nieruchome centrum pola jest umieszczone w środku układu współrzędnych. Energia potencjalna cząstki jest dana pewną funkcją V = V(r), zależną jedynie od odległości cząstki od centrum pola. Mówimy, że cząstka porusza się w polu o potencjale centralnym. Na cząstkę działa siła

$$\vec{\mathbf{F}} = -\operatorname{grad} V(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}}{r}\right).$$
(14.1)

Siła jest więc zawsze radialna. Wobec tego moment pędu cząstki względem centrum

$$\vec{\mathcal{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}} = \text{const.}$$
(14.2)

jest stałą ruchu. W konsekwencji ruch cząstki zachodzi w jednej płaszczyźnie (jest płaski). Dowody tych stwierdzeń można znaleźć w podręcznikach mechaniki klasycznej.



Cząstka jest w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$ względem centrum siły S i ma prędkość $\vec{\mathbf{v}}$. Prędkość cząstki można rozłożyć na składowe radialną i składową styczną (prostopadłą do $\vec{\mathbf{r}}$) związaną z wartością momentu pędu

$$v_r = \frac{dr}{dt}, \qquad |\vec{\mathbf{v}}_{\perp}| = \frac{|\vec{\mathcal{L}}|}{\mu r}. \tag{14.3}$$

Całkowita energia cząstki to

$$E = \frac{\mu}{2} \vec{\mathbf{v}}^2 + V(r)$$

= $\frac{\mu}{2} \left(v_r^2 + \vec{\mathbf{v}}_\perp^2 \right) + V(r).$ (14.4)

Eliminując $|\vec{\mathbf{v}}_{\perp}|$, energię wyrażamy przez

Rys. 14.1: Rozkład prędkościcząstki.

$$E = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r).$$
 (14.5)

. Wobec tego klasyczny hamiltonian cząstki poruszającej się w nieruchomym, centralnym polu potencjalnym V(r)ma postać

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r), \qquad (14.6)$$

gdzie pęd radialny $p_r = \mu dr/dt$ jest pędem kanonicznie sprzężonym ze współrzędną r. Moment pędu $\vec{\mathcal{L}}$ może zostać wyrażony poprzez zmienne (r, θ, φ) oraz kanonicznie sprzężone pędy $(p_r, p_\theta, p_\varphi)$. Z mechaniki klasycznej wiadomo, że

$$\vec{\mathcal{L}}^2 = p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2.$$
(14.7)

Zwróćmy jeszcze uwagę, że w hamiltonianie \hat{H} danym równaniem (14.6) rozdzieliliśmy energię kinetyczną na dwa człony, człon radialny i "obrotowy". Wynika to stąd, że przyjęliśmy potencjał niezależny od kątów. Kąty i pędy z nimi sprzężone "siedzą" wyłącznie w $\vec{\mathcal{L}}^2$. Gdyby interesowała nas tylko ewolucja r, to ponieważ $\vec{\mathcal{L}} = \text{const}$, hamiltonian \mathcal{H} jest wyłącznie funkcją zmiennych radialnych. Wówczas z równań Hamiltona

$$\frac{d}{dt}p_r = \mu \frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{\mu r^3} - \frac{dV(r)}{dr}.$$
(14.8)

Jest to praktycznie problem jednowymiarowy z efektywnym potencjałem

$$V_{eff}(r) = \frac{\vec{\mathcal{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r), \qquad (14.9)$$

gdzie pierwszy człon to tzw. człon "odśrodkowy". Rozwiązanie problemu ruchu cząstki w polu centralnym jest dokładnie omawiane w trakcie kursu mechaniki klasycznej. W przypadku potencjału grawitacyjnego $V(r) \propto 1/r$ uzyskujemy wtedy dobrze znane zagadnienie Keplera opisujące np. ruch planet wokół gwiazdy centralnej.

14.1.2 Hamiltonian kwantowo-mechaniczny

Odwołując się do analogii klasycznej rozważymy teraz kwantowo-mechaniczny odpowiednik problemu ruchu cząstki w polu o potencjale centralnym. Hamiltonian cząstki poruszającej się w takim polu (na mocy zasady odpowiedniości) będzie więc w reprezentacji położeniowej mieć postać

$$\hat{H} = -\frac{\hat{\vec{\mathbf{p}}}^2}{2\mu} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r).$$
(14.10)

gdzie laplasjan ∇^2 i $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ wyrażone są we współrzędnych kartezjańskich (tak jak tego wymaga zasada odpowiedniości).

Będziemy szukać rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera, czyli stanów własnych hamiltonianu (14.10). Szukamy więc rozwiązań równania

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right]\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\Psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.11)$$

Potencjał V(r) ma symetrię sferyczną, wobec tego bardziej pożyteczne są współrzędne sferyczne. Laplasjan we współrzędnych sferycznych ma postać (dla dowolnej funkcji $\Phi = \Phi(r, \theta, \varphi)$)

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}.$$
(14.12)

Występują tu czynniki r^{-2} , więc przypadek gd
yr=0trzeba analizować szczególnie uważnie. Na podstawie przed
stawionych w poprzednich rozdziałach rozważań o orbitalnym momencie pędu wiemy, że operator
 $\vec{\mathbf{L}}^2$ w reprezentacji położeniowej i we współrzędnych sferycznych wyraża się w
zorem

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right].$$
(14.13)

Porównując laplasjan (14.12) i całkowity moment pędu (14.13) dostajemy

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \Phi.$$
(14.14)

co możemy wykorzystać w hamiltonianie, po lewej stronie równania (14.11). Po uporządkowaniu, hamiltonian cząstki o masie μ w polu siły centralnej ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r).$$
(14.15)

Celem naszym jest teraz rozwiązanie stacjonarnego równania Schrödingera, czyli zagadnienia własnego

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] \Psi(r,\theta,\varphi) = E \Psi(r,\theta,\varphi), \qquad (14.16)$$

we współrzędnych sferycznych.

14.2.1 Zupełny zbiór obserwabli komutujących

Wiemy, że trzy składowe operatora momentu pędu działają jedynie na zmienne kątowe. W konsekwencji komutują one ze wszystkimi operatorami działającymi na zmienną radialną. Wobec tego z postaci hamiltonianu (14.15) wynika, że

$$\left[\hat{H},\,\vec{\mathbf{L}}\right] = 0,\tag{14.17}$$

Przemienność hamiltonianu i składowych L_k jest odbiciem faktu, że hamiltonian jest niezmienniczy względem obrotów. Oczywiście H komutuje również z $\vec{\mathbf{L}}^2$. Mimo, że L_x, L_y, L_z są stałymi ruchu (bo komutują z H), to jednak nie komutują między sobą. Jako zupełny zbiór komutują cych obserwabli wybieramy $\hat{H}, \vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Operatory te określają wspólne stany własne. Mamy zatem do rozwiązania zagadnienia

$$\hat{H}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\Psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.18a)$$

$$\mathbf{L}^2 \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hbar^2 l(l+1) \Psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.18b)$$

$$L_3 \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hbar m \Psi(\vec{\mathbf{r}}). \tag{14.18c}$$

Wiemy już, że (w reprezentacji położeniowej) harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Możemy więc napisać

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (14.19a)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi).$$
(14.19b)

Hamiltonian (14.15) można zapisać także jako

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}, \qquad \text{gdzie} \qquad \hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + V(r).$$
(14.20)

Wtedy stacjonarne równanie Schrödingera (14.16) ma postać

$$\left(\hat{H}_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}\right)\Psi = E\Psi, \qquad \text{lub} \qquad 2\mu r^2 \left(\hat{H}_r - E\right)\Psi = -\vec{\mathbf{L}}^2\Psi, \tag{14.21}$$

przy czym lewa strona ostatniego równania zależy jedynie od zmiennej radialnej, a prawa od zmiennych kątowych. Wobec tego funkcja falowa ulega faktoryzacji na część radialną i kątową

$$\Psi = \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (14.22)$$

ponieważ wiadomo jakie są funkcje kątowe - funkcje własne $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Przy takim założeniu widzimy, że automatycznie spełnione są równania (14.18b) i (14.18c). Zatem zależność kątowa funkcji własnych hamiltonianu cząstki o masie μ w polu sił centralnych jest znana. Pozostaje rozważenie równania (14.18a), to jest

$$\hat{H}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\Psi(\vec{\mathbf{r}}). \tag{14.23}$$

Z równania tego poszukiwać będziemy zależności od zmiennej radialnej, a więc radialnej funkcji falowej R(r). Zależność kątowa jest bowiem w pełni zawarta w harmonikach sferycznych.

S.Kryszewski

14.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Rozważamy więc równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] \Psi(r) = E \Psi(r), \qquad (14.24)$$

gdzie szukana funkcja falowa jest postaci danej w równaniu (14.22). Podstawiając ją do wzoru (14.24) pamiętamy, jak operator $\vec{\mathbf{L}}^2$ działa na harmoniki sferyczne (por. (14.19a)). Operacje różniczkowania względem zmiennej radialnej nie wpływają na harmoniki sferyczne, które po prostu się skracają. A zatem łatwo otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)R}{2\mu r^2} + V(r)R = ER(r), \qquad (14.25)$$

co stanowi radialne równanie Schrödingera. Użyliśmy w nim zwykłych pochodnych, a nie cząstkowych, bo funkcja R(r) jest zależna tylko od jednej zmiennej. Jak już wspominaliśmy, trzeba uważnie przeanalizować zachowanie funkcji R(r) w otoczeniu punktu r = 0. Podkreślmy także, że w równaniu radialnym (14.25) liczba kwantowa l jest parametrem, wobec tego w przestrzeni rozwiązań wydzielone są podprzestrzenie o ustalonym l. Co więcej, dla każdego l mamy (2l + 1)możliwych wartości liczby magnetycznej m, która w (14.25) jawnie nie występuje.

Oczekujemy zatem, że energie - wartości własne hamiltonianu zależeć będą od orbitalnej liczby kwantowej l, a także od pewnej innej liczby kwantowej, którą oznaczmy na razie przez α . Podobną zależność wykazywać więc będą także funkcje R(r). Dlatego piszemy

$$R(r) = R_{\alpha l}(r). \tag{14.26}$$

Oczywiście sens liczby α pozostaje do ustalenia. Zgodnie z powyższym, równanie (14.25) można zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right] R_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} R_{\alpha l}(r).$$
(14.27)

Człon różniczkowy w (14.27) można uprościć przyjmując funkcję radialną w postaci

$$R_{\alpha l}(r) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r). \tag{14.28}$$

Wówczas, po wykonaniu różniczkowania, dostajemy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{\alpha l}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) \right) \right] = \frac{1}{r} \frac{d^2 u_{\alpha l}}{dr^2}.$$
(14.29)

Wykorzystując tę zależność w równaniu (14.27) dostajemy równanie radialne dla funkcji $u_{\alpha l}(r)$. Skracając czynnik r^{-1} , otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}u_{\alpha l}(r) + V(r)u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l}u_{\alpha l}(r).$$
(14.30)

Zaś przy uwzględnieniu dokonanych podstawień, pełna funkcja własna ma postać

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (14.31)$$

jest więc numerowana przez trzy liczby kwantowe α, l, m . Liczby l i m są znane, natomiast liczbę α należy znaleźć.

Zauważmy, że równanie radialne (14.30) możemy zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r)\right]\varphi(r) = E\varphi(r)$$
(14.32)

gdzie

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \qquad (14.33)$$

jest to więc równanie jednowymiarowe dla potencjału efektywnego V_{eff} (ale $r \ge 0$). Zwróćmy jeszcze uwagę, że

$$-\nabla \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} \nabla \left(\frac{1}{r^2}\right) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^3} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}}{r}\right).$$
(14.34)

Zatem przyczynek członu $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$ do potencjału ma charakter odpychający, "centryfugalny".

14.2.3 Zachowanie się funkcji radialnych w r = 0

Należy zbadać zachowanie się funkcji R(r) w otoczeniu r = 0. Rozważmy małą kulkę w otoczeniu punktu r = 0. Oczekujemy, że strumień prawdopodobieństwa przez taką sferę powinien znikać gdy $r \to 0$

$$\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial r} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r}\right) r^2 \longrightarrow 0.$$
(14.35)

Czynnik r^2 wynika z tego, że pole sfery jest proporcjonalne do kwadratu promienia sfery. Co więcej, oczekujemy, ze prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w r = 0, także powinno dążyć do zera gdy objętość kulki dąży do zera. Zatem

$$|\Psi|^2 r^3 \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{14.36}$$

Powyższe warunki mają oczywiście wpływ na kształt funkcji u(r) wchodzącej do radialnego równania Schrödingera (14.30). Warunki (14.35) i (14.36) dotyczą tylko funkcji u ponieważ funkcja falowa ma postać $\Psi = RY_{lm} = (u/r)Y_{lm}$. Wykonując elementarne różniczkowania, z równania (14.35) dostajemy

$$\left[\frac{u}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{u^*}{r}\right) - \frac{u^*}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{u}{r}\right)\right]r^2 = \left(u\frac{du^*}{dr} - u^*\frac{du}{dr}\right).$$
(14.37)

A więc warunki (14.35, 14.36) mają dla funkcji u(r) postać

$$u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \xrightarrow[r \to 0]{} 0, \qquad (14.38a)$$

$$|u|^2 r \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{14.38b}$$

Teraz należy zbadać jakie są konsekwencje tych dwóch warunków dla rozwiązań równania radialnego (14.30). Aby dokonać niezbędnych oszacowań przyjmijmy potencjał w postaci $V(r) = \hbar^2 V_0 r^k / (2\mu)$. Wówczas równanie (14.30), po pomnożeniu obustronnie przez $2\mu/\hbar^2$ przybiera kształt

$$-\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} u + V_0 r^k u = \frac{2\mu}{\hbar^2} E u.$$
(14.39)

Zażądajmy teraz aby $u=r^s.$ Równanie (14.39) daje przy takim założeniu

$$\frac{-s(s-1)+l(l+1)}{r^2} + \frac{V_0}{r^2} r^{k+2} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}.$$
(14.40)

Jeśli $k \ge -2$, to dla bardzo małych r dominuje w (14.40) pierwszy człon po lewej, drugi albo jest stały, albo zaniedbywalnie mały. Zatem asymptotycznie dla r dążącego do 0 powinno być

$$-\frac{s(s-1)-l(l+1)}{r^2} \approx 0.$$
(14.41)

Łatwo zauważyć, że ten warunek jest spełniony dla

$$s_1 = -l, \quad \text{oraz} \quad s_2 = l+1.$$
 (14.42)

Z powyższych rezultatów wynikają następujące wnioski.

• Dla potencjału $V(r) \sim r^k$ przy k > -2, funkcja u(r) spełniająca radialne równanie (14.30) zachowuje się w otoczeniu r = 0 jak

$$u(r) \sim C_1 r^{-l} + C_2 r^{l+1} \tag{14.43}$$

Jednakże u(r) musi spełniać także fizyczne warunki (14.38). Jest to możliwe tylko wtedy gdy $C_1 = 0$. Zatem rozwiązanie r^{-l} musimy z przyczyn fizycznych odrzucić.

• Z przyczyn fizycznych wynika więc, że dopuszczalne rozwiązania radialnego równania Schrödingera (14.30) muszą spełniać

$$u(r) \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{14.44}$$

Innymi słowy, w otoczeniu r=0funkcja radialna R(r)=u(r)/rpowinna się zachowywać jak

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \xrightarrow[r \to 0]{} r^l.$$
(14.45)

Pamiętamy przy tym, że orbitalna liczba kwantowa jest nieujemną liczbą całkowitą.

Na uzyskane warunki nałożone na funkcję radialną można spojrzeć inaczej. Formalnie rzecz biorąc, równanie radialne (14.30) dopuszcza r < 0, co jednak jest niefizyczne. Możemy przyjąć, że $V(r) = \infty$ dla r < 0. Obszar ten jest niedostępny dla cząstki, więc musi tam być $R(r) \equiv 0$. Ciągłość funkcji falowej wymaga więc aby $R(r) \rightarrow 0$ dla $r \rightarrow 0_+$. Żądanie (14.45) zapewnia więc konieczną ciągłość.

14.3 Podsumowanie

14.3.1 Równanie radialne

Analizowaliśmy cząstkę o masie μ w polu o potencjale centralnym i takim, że

$$V(r) \sim r^k \quad \text{gdzie} \quad k \ge -2.$$
 (14.46)

Stacjonarne równanie Schrödingera, ze względu na symetrię potencjału pozwala na następujące wnioski:

(i) Funkcje własne hamiltonianu, są jednocześnie funkcjami własnymi operatorów $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 . Określa to ich zależność katowa, a więc mamy

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \Psi_{\alpha lm}(r,\theta,\varphi) = \frac{u_{\alpha l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(14.47)

(ii) Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ spełnia radialne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E u_{\alpha}(r).$$
(14.48)

Funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ musi też spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{14.49}$$

(iii) Pełna funkcja falowa musi być unormowana, musi więc zachodzić

$$\int d^3r \, |\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \, |\Psi_{\alpha lm}(r,\theta,\varphi)|^2 = 1.$$
(14.50)

Ze względu na sfaktoryzowaną postać (14.47) pełnej funkcji falowej warunek normowania także się faktoryzuje.

$$\int d^3r |u_{\alpha l}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 = 1.$$
(14.51)

Ponieważ harmoniki sferyczne są z definicji unormowane do jedności, więc w końcu zostaje nam warunek normalizacji radialnej funkcji $u_{\alpha l}$

$$\int d^3r \, |u_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \tag{14.52}$$

(iv) Pożyteczne jest czasami zapisać warunek normalizacji dla tzw. pełnej funkcji radialnej w postaci $R_{\alpha l}(r) = (1/r) u_{\alpha l}(r)$. Oczywiście z warunku (14.52) wynika natychmiast

$$\int d^3 r \ r^2 \left| R_{\alpha l}(r) \right|^2 = 1.$$
(14.53)

Zauważmy, że warunek zbieżności funkcji $u_{\alpha l}(r)$ przy r dążącym do zera, zapewnia dobrą zbieżność całek.

Na zakończenie, zwróćmy uwagę, że może się tak zdarzyć, że indeks α odpowiada widmu ciągłemu energii $E_{\alpha l}$. Wówczas indeks α przyjmuje wartości ciągłe i warunek normalizacyjny (14.52) trzeba wtedy zapisać w postaci warunku ortonormalności

$$\int d^3r \ u^*_{\alpha l}(r) \ u_{\alpha' l'}(r) = \delta_{ll'} \ \delta(\alpha - \alpha').$$
(14.54)

Oczywiście dla widma dyskretnego indeks α jest też dyskretny, wtedy delta Diraca przechodzi w deltę Kroneckera.

14.3.2 Liczby kwantowe

Z powyższej analizy stacjonarnego równania Schrödingera dla cząstki o masie μ poruszającej się w potencjale centralnym V(r) wynika, że funkcje falowe $\Psi_{\alpha lm}$ zależą co najmniej od trzech indeksów – liczb kwantowych. Co najmniej, bo nie wiemy z góry jaki jest charakter liczby α , być może jest ona multiindeksem. Rozważane funkcje falowe są funkcjami własnymi operatorów \hat{H}

J

– hamiltonianu, całkowitego momentu pędu $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 – rzutu momentu pędu na oś z. Funkcje $\Psi_{\alpha lm}$ odpowiadają wartościom własnym

 $E_{\alpha l}$ – energia; $\hbar^2 l(l+1)$ – pełny moment pędu; $\hbar m$ – rzut momentu pędu na oś z.

Naturalne jest więc nazwać: α – radialna liczba kwantowa (czasem główna). l i m to orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa (nazewnictwo z teorii momentu pędu). Część kątowa funkcji falowej nie zależy w żaden sposób od potencjału (pod warunkiem, że jest on sferycznie symetryczny).

14.3.3 Degeneracja zasadnicza i przypadkowa

Energie $E_{\alpha l}$, czyli wartości własne hamiltonianu nie zależą od magnetycznej liczby kwantowej *m*. A więc dla konkretnych (ustalonych) liczb α i l mamy (2l + 1) różnych funkcji falowych odpowiadających tej samej energii. Funkcje te są oczywiście wzajemnie ortogonalne, jako różne funkcje własne operatora L_3 . A zatem Energie $E_{\alpha l}$ są co najmniej $g_{\alpha l} = (2l + 1)$ -krotnie zdegenerowane. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikającym z symetrii sferycznej potencjału V(r). Inne degeneracje, związane z liczbami kwantowymi α i l mogą też mieć miejsce, ale nie muszą. Zależy to konkretnego problemu. Te dodatkowe degeneracje bywają więc zwane przypadkowymi, bowiem różna jest sytuacja w różnych przypadkach.

14.4 Zagadnienie dwóch ciał

W Uzupełnieniach przypominamy klasyczne zagadnienie dwóch ciał. Przypominamy, w jaki sposób problem ten sprowadza się do ruchu względnego w układzie środka masy. Podobny sposób postępowania można także wykorzystać w mechanice kwantowej. Dotyczy to jednego z najważniejszych układów fizycznych jakim jest atom wodoropodobny: dodatnio naładowane jądro i elektron o ładunku ujemnym oddziałujące coulombowsko, który szczegółowo omówimy w następnym rozdziale. Poniższe rozważania są więc swego rodzaju przygotowaniem do kwantowo-mechanicznego opisu atomu, choć oczywiście stosują się także i do innych układów. W Uzupełnieniach przedstawimy model molekuły dwuatomowej bazujący na wprowadzonych tu pojęciach.

14.4.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej

Obserwable związane ze środkiem masy i z ruchem względnym

Rozpatrujemy tu układ fizyczny złożony z dwóch cząstek (bezspinowych) oddziałujących za pośrednictwem potencjału centralnego $V(r_{12})$. Na razie nie precyzujemy fizycznego charakteru tego oddziaływania. Opis układu rozpoczynamy od układu LAB, w którym obu cząstkom przyporządkowujemy operatory (obserwable) położenia i pędu $\vec{\mathbf{r}}^{(1)}$, $\vec{\mathbf{p}}^{(1)}$ oraz $\vec{\mathbf{r}}^{(2)}$, $\vec{\mathbf{p}}^{(2)}$. Operatory te spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j^{(m)}, p_k^{(n)}] = i\hbar \,\delta_{mn} \delta_{jk} \tag{14.55}$$

gdzie wskaźniki m, n = 1, 2 numerują cząstki. Operatory odpowiadające różnym cząstkom są przemienne (niezależne). Odwołując się do klasycznych relacji, na mocy zasady odpowiedniości, możemy oczywiście zbudować nowe operatory położenia

$$\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}^{(1)} - \vec{\mathbf{r}}^{(2)}, \qquad \vec{\mathbf{R}} = \frac{m_1 \vec{\mathbf{r}}^{(1)} + m_2 \vec{\mathbf{r}}^{(2)}}{m_1 + m_2},$$
(14.56)

które nazwiemy operatorami położenia względnego i położenia środka masy. Analogicznie, przez odwołanie się do klasycznych wyrażeń (patrz *Uzupełnienia*) skonstruujemy operatory pędu

$$\vec{\mathbf{p}} = \frac{m_2 \, \vec{\mathbf{p}}^{(1)} - m_1 \vec{\mathbf{p}}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \qquad \vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{p}}^{(1)} + \vec{\mathbf{p}}^{(2)}.$$
 (14.57)

Powstaje w tym miejscu pytanie, czy operatory skonstruowane tak jak to robiliśmy w fizyce klasycznej są "dobrymi" operatorami. Aby się o tym przekonać rozważymy reguły komutacyjne spełniane przez nowo wprowadzone operatory. Nietrudno sprawdzić, że nowe operatory spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}, \qquad [X_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk}, \qquad (14.58)$$

Istotnie, na przykład mamy

$$[x_j, p_k] = \left[x_j^{(1)} - x_j^{(2)}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right]$$

= $\left[x_j^{(1)}, \frac{m_2 p_k^{(1)}}{m_1 + m_2} \right] + \left[x_j^{(2)}, \frac{m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right],$ (14.59)

bowiem komutatory zawierające operatory różnych cząstek znikają. Wobec tego dalej

$$\begin{bmatrix} x_j, \ p_k \end{bmatrix} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \begin{bmatrix} x_j^{(1)}, \ p_k^{(1)} \end{bmatrix} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \begin{bmatrix} x_j^{(2)}, \ p_k^{(2)} \end{bmatrix}$$
$$= \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} = i\hbar \delta_{jk}.$$
(14.60)

jak należałoby oczekiwać dla operatorów położenia i pędu. Ponadto pary operatorów ($\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}$) oraz ($\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{P}}$) są wzajemnie niezależne, to znaczy komutują. I znów dla przykładu sprawdzamy

$$\begin{bmatrix} X_j, p_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{m_1 x_j^{(1)} + m_2 x_j^{(2)}}{m_1 + m_2}, & \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \end{bmatrix}$$
$$= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \begin{bmatrix} x_j^{(1)}, p_k^{(1)} \end{bmatrix} - \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \begin{bmatrix} x_j^{(2)}, p_k^{(2)} \end{bmatrix} = 0.$$
(14.61)

bowiem operatory różnych cząstek komutują, a pozostałe komutatory są identyczne i równe $i\hbar \delta_{ik}$.

Ponieważ pary operatorów ($\vec{\mathbf{r}}$, $\vec{\mathbf{p}}$) oraz ($\vec{\mathbf{R}}$, $\vec{\mathbf{P}}$) spełniają kanoniczne relacje komutacyjne, więc nie stoi na przeszkodzie, aby interpretować je jako operatory położenia i pędu. Co więcej można bez trudu skonstruować dla nich odpowiednie reprezentacje. Są więc one równie dobre jak wyjściowe operatory właściwe dla LAB. Zauważmy, że w analogiczny sposób możemy zbudować operator momentu pędu dla CMS. A zatem operator

$$\mathbf{\hat{L}} = \mathbf{\vec{r}} \times \mathbf{\vec{p}},\tag{14.62}$$

będzie operatorem momentu pędu ruchu względnego (dla fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej μ względem nieruchomego centrum siły). Natomiast

$$\vec{\mathbf{L}}_{cm} = \vec{\mathbf{R}} \times \vec{\mathbf{P}},\tag{14.63}$$

jest momentem pędu ruchu całości względem LAB. Można oczywiście sprawdzić, że tak wprowadzone operatory będą spełniać kanoniczne relacje komutacyjne dla momentu pędu (jest to oczywiście konsekwencją relacji komutacyjnych (14.58) dla położeń i pędów).

14.4.2 Wartości i funkcje własne Hamiltonianu

Kwantowo-mechaniczny hamiltonian układu dwóch cząstek możemy zapisać za pomocą operatorów LAB

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V(\vec{\mathbf{r}}_{12}), \qquad (14.64)$$

albo też za pomocą nowych operatorów (odpowiadających CMS)

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M} + V(\vec{\mathbf{r}}), \qquad \text{gdzie} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$
(14.65)

Hamiltonian (14.65) jest sumą dwóch składników

$$H = H_{cm} + H_{rel},$$
 (14.66)

gdzie $H_{cm} = \vec{\mathbf{P}}^2/2M$ jest hamiltonianem układu dwóch cząstek jako całości, zaś

$$H_{rel} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.67)$$

stanowi hamiltonian ruchu względnego. Oba składniki komutują

$$[H_{cm}, H_{rel}] = 0. (14.68)$$

Wobec tego możemy szukać rozwiązania zagadnienia własnego, w którym oba operatory mają wspólne stany własne.

$$H_{cm}|\psi\rangle = E_{cm}|\psi\rangle, \qquad (14.69a)$$

$$H_{rel}|\psi\rangle = E_r|\psi\rangle. \tag{14.69b}$$

Z powyższych równań własnych wynika, że całkowity hamiltonian spełnia

$$H|\psi\rangle = (H_{cm} + H_{rel})|\psi\rangle = (E_{cm} + E_r)|\psi\rangle, \qquad (14.70)$$

a więc odpowiadające mu energie własne są sumą energii ruchu układu jako całości i energii ruchu względnego.

Dla operatorów $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{R}}$ naturalna jest reprezentacja położeniowa parametryzowana dwoma wektorami położeń: $|\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}\rangle$. Funkcja falowa $\psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \langle \vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}} | \psi \rangle$ jest więc zależna od dwóch zmiennych wektorowych, czyli od sześciu współrzędnych. Operatory pędu w tej reprezentacji to

$$\vec{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla_{\vec{\mathbf{r}}}, \qquad \vec{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla_{\vec{\mathbf{R}}}.$$
(14.71)

Zmienne $\vec{\mathbf{r}}$ oraz $\vec{\mathbf{R}}$ są niezależne, zatem możemy szukać funkcji własnych hamiltonianu w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \varphi(\vec{\mathbf{r}}) \eta(\vec{\mathbf{R}}) \quad \text{to jest} \quad \langle \vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi \rangle \langle \vec{\mathbf{R}} | \eta \rangle.$$
(14.72)

Zagadnieniom własnym (14.69) odpowiadają więc równania

$$H_{cm}|\eta\rangle = E_{cm}|\eta\rangle, \qquad (14.73a)$$

$$H_{rel}|\varphi\rangle = E_r|\varphi\rangle. \tag{14.73b}$$

które w reprezentacji położeniowej wyglądają następująco

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{\mathbf{R}}}^2 \eta(\vec{\mathbf{R}}) = E_{cm} \eta(\vec{\mathbf{R}}), \qquad (14.74a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{\mathbf{r}}}^2 + V(\vec{\mathbf{r}})\right]\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E_r \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.74b)$$

Postać pierwszego z tych równań jest dokładnie taka sama jak dla cząstki swobodnej o masie M. Dlatego też jego rozwiązanie (patrz (9.55) to

$$\eta(\vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}}\cdot\vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right), \qquad (14.75a)$$

przy czym zachodzi relacja

$$E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M} \ge 0, \tag{14.75b}$$

co oczywiście jest energią kinetyczną układu jako całości. Energia ta jest nieujemna i nie jest skwantowana (innymi słowy ma widmo ciągłe). Oczywiście bardziej interesujące fizycznie jest równanie (14.74b), które dotyczy ruchu względnego cząstek (ruchu fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej wokół centrum siły). Jego rozwiązania, tj. postać funkcji falowych i dopuszczalne wartości energii E_r zależą od konkretnej postaci potencjału $V(\vec{\mathbf{r}})$. W przypadku pola centralnego, gdy $V(\vec{\mathbf{r}}) = V(|\vec{\mathbf{r}}|) = V(r)$, rozwiązanie równania (14.74b) sprowadza się do omówionego powyżej zagadnienia ruchu cząstki o masie μ w polu centralnym.

Podsumowanie

Badanie stacjonarnego równania Schrödingera dla układu fizycznego złożonego z dwóch (bezspinowych) cząstek o masach m_1 i m_2 , dla których energia potencjalna ich oddziaływania zależy tylko od ich względnego położenia sprowadza się do:

• Pełna funkcja falowa wyrażona w zmiennych CMS, tj. przez $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{R}}$ (odpowiednio położenia względnego i położenia środka masy) ma postać

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{\mathbf{P}}\cdot\vec{\mathbf{R}}}{\hbar}\right) \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.76)$$

gdzie pęd $\vec{\mathbf{P}}$ jest pędem układu jako całości.

• Energia kinetyczna ruchu układu jako całości wynosi

$$E_{cm} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M}, \qquad \text{gdzie} \quad M = m_1 + m_2.$$
 (14.77)

Energia E_{cm} jest nieujemna i dowolna (nieskwantowana).

• Energia całkowita układu jest sumą

$$E = E_{cm} + E_r,$$
 (14.78)

gdzie E_r jest energią ruchu względnego.

• Dla ruchu względnego trzeba rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{\mathbf{r}}}^2 + V(\vec{\mathbf{r}})\right]\varphi(\vec{\mathbf{r}}) = E_r \varphi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (14.79a)$$

gdzie masa zredukowana wynosi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},\tag{14.79b}$$

Równanie (14.79a) dla $V(\vec{\mathbf{r}}) = V(r)$ (pole centralne) sprowadza się do zagadnienia omówionego w pierwszych częściach rozdziału, a więc w rezultacie do radialnego równania Schrödingera.

Poszukiwanie funkcji falowej $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ odbywa się więc dalej (po określeniu potencjałuV(r)) w sposób przedstawiony relacjami (14.47)–(14.53).

Rozdział 15

Atom wodoropodobny

UWAGA : W rozdziale tym traktujemy elektron jako cząstkę bezspinową. Innymi słowy, nie bierzemy pod uwagę faktu, że elektron posiada spin 1/2. W dalszych rozdziałach rozważymy znaczenie spinu i omówimy jak jego uwzględnienie modyfikuje otrzymane tutaj rezultaty.

15.1 Wprowadzenie

Atom składa się z jądra i elektronów. Jako całość jest elektrycznie obojętny, ładunek jądra i chmury elektronowej wzajemnie się znoszą. W skład jądra wchodzą protony i neutrony zwane hadronami, bowiem są one związane siłami jądrowymi (oddziaływania silne, których natury i własności nie będziemy tu omawiać). Masy protonu i neutronu wynoszą

$$m_P = 1.672 * 10^{-27} \text{ kg}, \qquad m_N = 1.675 * 10^{-27} \text{ kg}.$$
 (15.1)

Masę jądra atomowego można w przybliżeniu wyliczyć ze wzoru

$$M = (A - Z)m_N + Zm_P, (15.2)$$

gdzie A – liczba masowa, Z – liczba atomowa (ładunek jądra). Na ogół masa jądra jest nieco mniejsza niż M wynikająca ze wzoru (15.2). Wiąże się to z tzw. defektem masy obecnym ze względu na energię wiązania nukleonów w jądrze.

Masa elektronu wynosi

$$m_e = 9.1 * 10^{-31} \text{ kg}, \tag{15.3}$$

jest więc blisko 2000 razy mniejsza niż masa nukleonu. Masa zredukowana elektronu w atomie

$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e} = m_e \frac{1}{1 + m_e/M} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{M}\right),$$
(15.4)

niewiele się różni od masy elektronu. Rozmiary jądra atomowego są około 5 rzędów wielkości mniejsze niż rozmiary atomu jako całości. Dlatego też potraktujemy jądro jako obiekt punktowy obdarzony masą M i ładunkiem Ze. Jądro jest źródłem coulombowskiego pola elektrycznego, w którym znajduje się elektron. Energia potencjalna elektronu w tym polu dana jest wzorem

$$V(r) = -\frac{\beta}{r},$$
 gdzie $\beta = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}.$ (15.5)

Rozważać tu będziemy atom złożony z elektronu i jądra, które uznajemy za cząstki punktowe (obdarzone masą i ładunkiem elektrycznym). Jest to więc układ dwóch ciał, które oddziałują za pośrednictwem potencjału centralnego. Rezultaty poprzedniego rozdziału mogą więc z powodzeniem być zastosowane do opisu atomu wodoropodobnego. Założymy, że atom jako całość spoczywa (tzn. jego środek masy jest nieruchomy, co zresztą nie ma tu większego znaczenia). Ruch względny elektronu (względem środka masy, praktycznie pokrywającego się z jądrem atomu) opiszemy za pomoca hamiltonianu

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{\beta}{r}, \tag{15.6}$$

co jak wiemy, sprowadzi się do analizy odpowiedniego radialnego równania Schrödingera.

15.2 Stabilność atomu

15.2.1 Dyskusja klasyczna

Zanim przejdziemy do kwantowo-mechanicznego opisu atomu wodoru rozważmy przez chwilę model klasyczny. W modelu tym elektron krąży po orbicie (dla prostoty kołowej) wokół jądra atomowego. Siła Coulomba spełnia rolę siły dośrodkowej, zatem

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{\beta}{r^2},\tag{15.7}$$

gdzie v– prędkość elektronu, zaśrpromień orbity. Obliczając z tego równania pęd elektronu $p=\mu v$ znajdujemy jego energię kinetyczną

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\beta}{2r}.$$
 (15.8)

Wobec tego całkowita energia elektronu w klasycznym atomie to

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{\beta}{2r} - \frac{\beta}{r} = -\frac{\beta}{2r}.$$
 (15.9)

Energia E_{tot} nie jest ograniczona z dołu, bo r może być dowolnie małe. Elektron poruszający się po orbicie kołowej porusza się z przyspieszeniem (dośrodkowym). Elektrodynamika klasyczna mówi, że ładunek poruszający się z przyspieszeniem emituje fale elektromagnetyczne. Fale te unoszą energię, którą traci elektron. Energia elektronu (ujemna) coraz bardziej maleje, więc r maleje. Elektron na orbicie o promieniu r jest niestabilny, i w końcu spada na jądro. A więc w modelu klasycznym rozmiary atomu powinny być takie same jak rozmiary jądra. Stwierdzenia te są ewidentnie sprzeczne z doświadczeniem. Rozmiary atomu są o kilka rzędów wielkości większe niż jądra (wskazuje na to słynne doświadczenie Rutherforda). Widzimy więc, że fizyka klasyczna nie może poprawnie opisać struktury atomu.

15.2.2 Dyskusja kwantowo-mechaniczna

Na gruncie mechaniki kwantowej można przeprowadzić bardzo proste oszacowania wskazujące, że atom jest stabilny. Elektron w atomie posiada pewien średni pęd $\langle p \rangle$ i znajduje się w pewnej średniej odległości $\langle r \rangle$ od jądra. Obie te średnie możemy (z grubsza) przyjąć jako charakterystyki rozmycia obu wielkości, które muszą spełniać zasadę nieoznaczoności

$$\langle p \rangle \langle r \rangle \ge \hbar \implies \langle p \rangle \ge \frac{\hbar}{\langle r \rangle}.$$
 (15.10)
Oszacowanie (15.10) pozwala stwierdzić, że energia kinetyczna elektronu

$$\langle E_{kin} \rangle \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} \ge \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2}.$$
 (15.11)

Szacując teraz energię całkowitą, mamy

$$\langle E_{tot} \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2} - \frac{\beta}{\langle r \rangle}.$$
 (15.12)

bowiem $\langle E_{kin} \rangle$ zastąpiliśmy (zgodnie z (15.11)) czymś większym. Podkreślmy, że prowadzimy tu jedynie oszacowania rzędów wielkości, a nie ścisłe obliczenia (np. szacujemy 1/r jako $1/\langle r \rangle$, a nie ściśle przez $\langle r^{-1} \rangle$). Zbadajmy teraz dokładniej wyrażenie stojące po prawej stronie nierówności (15.12). Wprowadźmy w tym celu funkcję

$$f(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu x^2} - \frac{\beta}{x}.$$
 (15.13)

Nietrudno sprawdzić, że funkcja ta ma minimum, bowiem

$$f'(x) = \frac{\beta}{x^2} - \frac{\hbar^2}{\mu x^3} = 0, \qquad \text{dla} \quad x = \frac{\hbar^2}{\mu \beta}.$$
 (15.14)

Wartość minimalna tej funkcji to

$$f_{min} = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}.$$
 (15.15)

Jeśli więc w (15.12) zastąpimy prawą stronę jej minimalną wartością równą f_{min} , to nierówność będzie "tym bardziej" prawdziwa. Mamy więc

$$\langle E_{tot} \rangle \geqslant -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}.$$
 (15.16)

Nierówność ta, będąca konsekwencją zasady nieoznaczoności, orzeka, że energia całkowita elektronu w atomie jest ograniczona z dołu. Elektron nie może stracić dowolnie dużej energii, a więc nie może spaść na jądro. Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do klasycznej, zapewnia stabilność atomu. Co więcej, minimalizacja prawej strony nierówności (15.12) zachodzi dla

$$\langle r \rangle = \frac{\hbar^2}{\mu\beta},\tag{15.17}$$

co stanowi oszacowanie rozmiarów atomu gdy elektron ma minimalną energię. Mechanika kwantowa wyjaśnia stabilność atomu na podstawie prawa przyrody jakim jest zasada nieoznaczoności. Zdumiewający jest fakt, że oszacowanie (15.16)) energii elektronu dokładnie pokrywa się ze ściśle obliczoną energią jonizacji (energią najniższego poziomu energetycznego). Oszacowanie $\langle r \rangle$ dane w (15.17)) także jest bliskie ścisłemu wynikowi.

Przechodzimy teraz do ścisłej dyskusji kwantowo-mechanicznej, która w pełni potwierdzi otrzymane tu oszacowania.

15.3 Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego

15.3.1 Równanie radialne – dyskusja własności

Równanie radialne dla atomu wodoropodobnego

W przypadku kwantowo-mechanicznym, energia potencjalna elektronu w polu coulombowskim jądra jest dana wzorem (15.5). Jest to potencjał sferycznie symetryczny (centralny) i zachowuje

się jak r^k , $k \ge -2$. Wobec tego zgodnie z ogólnymi własnościami rozwiązań równania Schrödingera dla potencjałów centralnych, funkcje falowe w reprezentacji położeniowej są postaci

$$\psi_{\alpha lm} = R_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (15.18)$$

przy czym, zgodnie z teorią przedstawioną w poprzednim rozdziale, funkcja radialna musi spełniać radialne równania Schrödingera (już z potencjałem coulombowskim)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\beta}{r}\right]u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r).$$
(15.19)

Ponadto, z ogólnej teorii wiadomo, że funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ w otoczeniu zera musi zachowywać się jak

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{15.20}$$

Liczba kwantowa α jest na razie bliżej nieokreślona, Wyniknie ona z rozwiązania równania radialnego.

Widmo hamiltonianu

Klasyczny przyciągający potencjał coulombowski jest zmodyfikowany przez tzw. człon centryfugalny tak, że ruch ciała zachodzi w potencjale efektywnym

$$V_{eff}(r) = -\frac{\beta}{r} + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}, \qquad (15.21)$$

gdzie $\vec{\mathbf{L}}$ jest momentem pędu względem środka masy. Moment pędu jest w polu centralnym zachowany, więc drugi człon w (15.21) ma charakter dominujący dla małych odległości r. Dla dużych r dominuje natomiast przyciągający człon coulombowski. W rezultacie potencjał efektywny ma minimum, co można w elementarny sposób sprawdzić, badając funkcję $V_{eff}(r)$. Typowy kształt takiego potencjału efektywnego przedstawiony jest na rys.(15.1), z którego jednak nie należy wyciągać żadnych wniosków ilościowych.

Wracamy teraz do dyskusji przypadku kwantowego. Można wtedy wykazać, że widmo (zbiór energii $E_{\alpha l}$) składa się z części dyskretnej i części ciągłej. Wynika to z następującego rozumowania. Dla energii E > 0 ruch klasyczny jest nieograniczony przestrzennie. W rezultacie, równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania dla E > 0, takie że widmo energii jest ciągłe. Wówczas odpowiednie funkcje falowe (typu zbliżonego do fal płaskich) są nienormowalne w kwadracie, więc trzeba je normować do delty Diraca. Z drugiej strony, dla E < 0, ruch klasyczny jest ograniczony. Dla tego przypadku równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania tylko dla dyskretnych wartości $E_{\alpha l}$. Widmo jest więc dyskretne i funkcje własne normowalne jak zwykle do jedynki. W przypadku kwantowo-mechanicznym rolę potencjału centryfugalnego odgrywa drugi człon (zależny od orbitalnej liczby kwantowej l) w nawiasie kwadratowym w równaniu radialnym (15.19).

15.3.2 Rozwiązanie równania radialnego

Zamiana zmiennych w równaniu radialnym

W świetle powyższych uwag przechodzimy do dyskusji równania radialnego (15.19). Mnożymy je stronami przez czynnik $-2\mu/\hbar^2$,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu\beta}{\hbar^2}\frac{1}{r}\right] u_{\alpha l}(r) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} u_{\alpha l}(r).$$
(15.22)



172



Rys. 15.1: Klasyczny potencjał efektywny w atomie wodoropodobnym.

Chcemy teraz pozbyć się współczynnika przy członi
e1/rw operatorze po lewej. Dokonujemy podstawienia

$$r = \rho a_B = \rho \frac{a_0}{Z}, \qquad \text{gdzie} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu(\beta/Z)} = \hbar^2 \frac{4\pi\varepsilon_0}{\mu e^2}, \qquad (15.23)$$

przy czym wielkość a_0 nazwiemy promieniem Bohra. Nowa zmienna $\rho = r/a_B$ jest bezwymiarowa. Następnie zamieniamy zmienną w operatorze różniczkowania

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho} = \frac{1}{a_B}\frac{d}{d\rho}, \qquad \qquad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}\frac{d}{dr} = \frac{1}{a_B^2}\frac{d^2}{d\rho^2}.$$
(15.24)

Wykorzystując powyższe podstawienia w równaniu radialnym, dostajemy

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right] u_{\alpha l}(\rho) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 u_{\alpha l}(\rho).$$
(15.25)

Przekształcamy współczynnik po prawej stronie, korzystając z (15.23)

$$\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} a_B^2 = E_{\alpha l} \frac{(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}{\frac{1}{2}\mu Z^2 e^4} = \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}},$$
(15.26a)

gdzie

$$E_{IB} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2 \left(4\pi\varepsilon_0\hbar\right)^2}.$$
(15.26b)

Pokażemy później, że wielkość E_{IB} jest energią jonizacji atomu wodoropodobnego. Czyli nasze równanie radialne w zmiennej $\rho = r/a_B$ ma postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right] u_{\alpha l}(\rho) + \frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} u_{\alpha l}(\rho) = 0.$$
(15.27)

W dalszej analizie równania radialnego (15.27), ograniczymy się do przypadku

$$E_{\alpha l} < 0, \tag{15.28}$$

a więc do widma dyskretnego (które zresztą otrzymamy). Dlatego też możemy wprowadzić oznaczenie pomocnicze w postaci dodatniego parametru

$$\lambda_{\alpha l}^2 = -\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}} > 0. (15.29)$$

Wobec tego nasze równanie radialne przybiera postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{\alpha l}^2\right] u_{\alpha l}(\rho) = 0, \qquad (15.30)$$

dla zmiennej $\rho = r/a_B$. Przypomnijmy, że zgodnie z (15.20) funkcja radialna (po zamianie zmiennej) musi spełniać warunek

$$u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow[\rho \to 0]{} 0. \tag{15.31}$$

Uwzględnienie zachowania asymptotycznego

Przeprowadzimy jakościową dyskusję rozwiązania równania (15.30) dla dużych $\rho \gg 1$. Dla takich ρ człony ρ^{-1} i ρ^{-2} przestają odgrywać znaczącą rolę. A więc asymptotycznie, równanie to redukuje się do

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{\alpha l}^2\right] u_{\alpha l}(\rho) \approx 0.$$
(15.32)

Rozwiązaniem tego równania (równanie oscylatora z urojoną częstością) jest

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp\left(\pm\rho\lambda_{\alpha l}\right). \tag{15.33}$$

Jest to oczywiście rozwiązanie przybliżone (człony ρ^{-1} i ρ^{-2} zaniedbaliśmy) dla dostatecznie dużych ρ . Funkcja radialna $u_{\alpha l}(\rho)$ zgodnie z ogólnymi regułami postępowania przy potencjałach centralnych) musi być unormowana do jedności. A więc rozwiązanie asymptotyczne ze znakiem + w eksponencie musimy odrzucić jako nienormowalne, a tym samym fizycznie nie do przyjęcia. Szukać więc będziemy rozwiązania równania radialnego (15.30) w postaci

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp\left(-\rho\lambda_{\alpha l}\right) f_{\alpha l}(\rho), \qquad (15.34)$$

gdzie nowa, nieznana funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi zostać znaleziona. Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że wyróżniamy tu exp $(-\rho\lambda_{\alpha l})$, ale formalnie nie odrzucamy rozwiązania z plusem, tj. exp $(+\rho\lambda_{\alpha l})$, "siedzi" ono na razie ukryte w funkcji $f_{\alpha l}$. Trzeba je będzie zidentyfikować i przy końcu obliczeń odrzucić jako niecałkowalne. Postulat (15.34) musimy teraz wstawić do równania (15.30) i znaleźć odpowiednie równanie dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$.

Krok polegający na obliczeniu drugiej pochodnej funkcji $u_{\alpha l}$ danej postulatem (15.34) i podstawienie do (15.30) opuszczamy, (proste ćwiczenie z różniczkowania). Po podstawieniu, człon wykładniczy uprości się. W rezultacie otrzymamy równanie tylko dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$, które ma postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{\alpha l}\frac{d}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right]f_{\alpha l}(\rho) = 0.$$
(15.35)

giczny warunek

Zanim przejdziemy do kolejnych kroków rozwiązania tego równania przypominamy warunek (15.31). Ze względu na postulat (15.34), łatwo widać, że funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi spełniać analo-

$$f_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow[q \to 0]{} 0,$$
 (15.36)

bowiem czynnik wykładniczy dąży do jedynki, gdy $\rho \rightarrow 0.$

Rozwiązanie przez szereg potęgowy

Przedstawimy pewną metodę rozwiązywania równania różniczkowego (15.35) (przy warunku (15.36)), polegającą na poszukiwaniu rozwiązania w postaci szeregu potęgowego

$$f_{\alpha l}(\rho) = \rho^{s} \sum_{q=0}^{\infty} C_{q} \rho^{q} = \sum_{q=0}^{\infty} C_{q} \rho^{q+s}$$
(15.37)

Czynnik ρ^s przed szeregiem wynika stąd, że musimy zapewnić spełnienie warunku (15.36). A więc szereg nie może rozpoczynać się od wyrazu wolnego. Nie wiemy jednak, jaka jest najniższa potęga zmiennej ρ . Stąd czynnik ρ^s z przodu. Sensowne jest więc przyjąć, że $C_0 \neq 0$. W trywialny sposób obliczamy pierwszą i drugą pochodną szeregu. Wynik tych obliczeń wstawiamy do równania radialnego (15.35) otrzymując

$$\sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) C_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda_{\alpha l} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) C_q \rho^{q+s-1} + 2\sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-2} = 0.$$
(15.38)

W równaniu tym grupujemy wyrazy, pierwszy i ostatni oraz dwa pozostałe. Dostajemy

$$\sum_{q=0}^{\infty} \left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1) \right] C_q \rho^{q+s-2} + \sum_{q=0}^{\infty} 2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s) \right] C_q \rho^{q+s-1} = 0.$$
(15.39)

Z pierwszego szeregu wyodrębniamy wyraz z numerem q=0. Mamy więc

$$s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2}$$

$$+ \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2}$$

$$+ \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0.$$
(15.40)

W trzecim członie eliminujemy q = 0 przez podstawienie q' = q + 1, więc q = q' - 1, przy czym $q' = 1, 2, \ldots$. Przepisujemy równanie (15.40) z przenumerowanym ostatnim członem i

otrzymujemy

$$\left[s(s-1) - l(l+1)\right] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{q=1}^{\infty} \left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1)\right] C_q \rho^{q+s-2} + \sum_{q'=1}^{\infty} 2\left[1 - \lambda_{\alpha l}(q'-1+s)\right] C_{q'-1} \rho^{q'+s-2} = 0.$$
(15.41)

Tym samym w obu szeregach mamy najniższą potęgę zmiennej ρ równą s-1.Zaniedbując prim w ostatnim członie, łączymy oba szeregi i dostajemy równanie

$$\left[s(s-1) - l(l+1)\right] C_0 \rho^{s-2} + \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ \left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1)\right] C_q + 2\left[1 - \lambda_{\alpha l}(q-1+s)\right] C_{q-1} \right\} \rho^{q+s-2} = 0.$$
(15.42)

Uzyskane równanie musi być spełnione dla każdego ρ . Wobec tego musi znikać współczynnik w pierwszym członie, a także wszystkie współczynniki szeregu. Ponieważ z założenia $C_0 \neq 0$, więc powyższe równanie jest równoważne następującej parze równań. Pierwsze wynika z pierwszej linii formuły (15.42) i ma postać

$$s(s-1) - l(l+1) = 0. (15.43a)$$

Drugie równanie wynika z żądania znikania współczynników w drugiej i trzeciej linii wzoru (15.42)

$$\left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1) \right] C_q = = -2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q-1+s) \right] C_{q-1},$$
(15.43b)

i obowiązuje dla $q \ge 1$. Jak więc widać, równanie to jest związkiem rekurencyjnym, w którym C_0 pełni rolę stałej dowolnej (lub też jest znane skądinąd).

Teraz z równania (15.43a) mamy

$$s^2 - s - l(l+1) = 0. (15.44)$$

Jest to warunek, który już badaliśmy przy ogólnym równaniu radialnym, a zatem

$$s_1 = l + 1,$$
 $s_2 = -l.$ (15.45)

W ogólnym kontekście mówiliśmy, że pierwiastek $s_2 = -l$ trzeba odrzucić, bowiem nie zapewnia on właściwego zachowania funkcji radialnej w otoczeniu zera. I teraz postępujemy podobnie odrzucając to rozwiązanie. Wybieramy, jako fizyczne jedynie

$$s = s_1 = l + 1. \tag{15.46}$$

Skoro więc wykładni
ksjest już określony, to wstawiamy go do równania (15.43b), które w
obec tego przyjmuje postać

$$\left[(q+l+1)(q+l) - l(l+1) \right] C_q = = -2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q+l) \right] C_{q-1}.$$
(15.47)

Wymnażając i upraszczając mamy w końcu

$$q(q+2l+1)C_q = -2[1-\lambda_{\alpha l}(q+l)]C_{q-1}.$$
(15.48)

Stąd oczywiście wynika związek rekurencyjny

$$C_q = -2 \frac{1 - \lambda_{\alpha l}(q+l)}{q (q+2l+1)} C_{q-1}, \qquad \text{przy czym} \quad q \ge 1.$$
(15.49)

Traktując stałą $C_0 \neq 0$ za znaną możemy więc zbudować cały szereg. Wobec tego poszukiwaną funkcję radialną możemy przedstawić w postaci sfaktoryzowanej

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp\left(-\rho\lambda_{\alpha l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q, \qquad (15.50)$$

gdzie zmienna ρ związana jest ze współrzędną radialną $r = a_B \rho$. Funkcja ta ewidentnie spełnia warunek $u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \to 0} 0$. Problem więc sprowadza się do wyznaczenia C_0 i do analizy powyższej relacji rekurencyjnej.

15.3.3 Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii

Współczynniki szeregu będącego rozwiązaniem naszego równania radialnego spełniają relację rekurencyjną (15.49). Parametr $\lambda_{\alpha l}$ jest, ogólnie rzecz biorąc, dowolną liczbą rzeczywistą (jej kwadrat to wartość własna energii). Wobec tego licznik relacji rekurencyjnej jest na ogół różny od zera dla dowolnego całkowitego q. Dla dużych q z (15.49) mamy w przybliżeniu

$$C_q \xrightarrow[q \gg 1]{} \frac{2\lambda_{\alpha l}}{q} C_{q-1}.$$
 (15.51)

Załóżmy, że obowiązuje powyższa relacja. Wtedy napiszemy

$$d_q = \frac{2\lambda_{\alpha l}}{q} \, d_{q-1}. \tag{15.52}$$

Stąd w oczywisty sposób mamy dalej

$$d_q = \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} d_0. (15.53)$$

Odpowiada to rozwinięciu w szereg funkcji

$$\sum_{q=0}^{\infty} d_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} d_0 \rho^q = d_0 \exp(2\lambda_{\alpha l}\rho)$$
(15.54)

Porównując ten wynik z funkcją radialną (15.50) widzimy, że jeśli licznik relacji rekurencyjnej (15.49) nie znika, to dla dużych ρ , gdy odgrywają rolę przede wszystkim duże liczby q, funkcja radialna zaczyna się zachowywać jak

$$u_{\alpha l}(\rho) \approx \exp\left(-\rho \lambda_{\alpha l}\right) \ \rho^{l+1} \ \exp\left(2\rho \lambda_{\alpha l}\right), \tag{15.55}$$

co jako niecałkowalne, jest fizycznie niedopuszczalne. Zauważmy, że analizując asymptotyczne zachowanie $u_{\alpha l}(\rho)$ wspomnieliśmy, że przy faktoryzacji jak w (15.34) nie ginie rozwiązanie zachowujące się jak exp ($+\rho\lambda_{\alpha l}$). Właśnie się nam ono pojawiło z powrotem.

Musimy więc odrzucić te rozwiązania, które dają szeregi nieskończone. A zatem w relacji rekurencyjnej musi się tak zdarzyć, że dla pewnego q licznik znika

$$\bigvee_{q=k\in N} \lambda_{\alpha l}(q+l) - 1 = 0.$$
(15.56)

Wówczas współczynnik $C_k = 0$. Na mocy rekurencji wszystkie następne współczynniki $C_{k+p} = 0$, ostatnim niezerowym współczynnikiem jest C_{k-1} . Szereg się więc urywa – staje się wielomianem zmiennej ρ . Funkcja radialna przyjmie postać

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \ \rho^{l+1} \ \sum_{q=0}^{k-1} \ C_q \ \rho^q,$$
(15.57)

i tym samym jest całkowalna w kwadracie, czyli normowalna.

Musi więc istnieć taka liczba całkowita $k \ge 1$ (bo $q \ge 1$), że

$$\lambda_{\alpha l}(k+l) - 1 = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \lambda_{\alpha l} = \frac{1}{k+l}.$$
(15.58)

Według wprowadzonego oznaczenia (15.29) warunek ten zapisujemy

$$\lambda_{\alpha l} = \sqrt{-\frac{E_{\alpha l}}{E_{IB}}} = \frac{1}{k+l}, \qquad \text{dla} \quad k \ge 1.$$
(15.59)

Uzyskany rezultat jest równoważny kwantowaniu energii – wartości własnych radialnego równania Schrödingera. Utożsamiając nieokreśloną dotąd liczbę kwantową α z dodatnią liczbą całkowitą k, możemy napisać

$$E_{kl} = -\frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, \quad \text{dla} \quad k \ge 1.$$
 (15.60)

Oznacza to, że mamy warunek kwantowania energii. Spośród energii $E_{\alpha l} < 0$, tylko te spełniające warunek (15.60) prowadzą do fizycznie akceptowalnych (normowalnych) rozwiązań. Wszystkie inne energie dają rozwiązania nienormowalne – fizycznie nie do przyjęcia. Do dyskusji kwantowania energii w/g (15.60) wrócimy dalej.

15.3.4 Funkcje radialne – ogólne sformułowanie

Wstawmy teraz warunek kwantowania w postaci (15.58) do relacji rekurencyjnej (15.49). Otrzymujemy dla $q \ge 1$

$$C_q = -2 \frac{1 - \frac{1}{k+l} (q+l)}{q (q+2l+1)} C_{q-1},$$
(15.61)

co po elementarnych przekształceniach można zapisać w postaci

$$C_q = \frac{-2}{k+l} \frac{k-q}{q(q+2l+1)} C_{q-1}.$$
(15.62)

Jak już wiemy szereg urywa się (gd
yq staje się równek), dając wielomian stop
niak-1. Uwzględniając jeszcze warunek kwantowania (15.58) w funkcji radialnej (15.57), mamy

$$u_{kl}(\rho) = \exp\left(\frac{-\rho}{k+l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q,$$
(15.63)

gdzie, konsekwentnie, zamiast α piszemy $\alpha \equiv k$.

Współczynniki ${\cal C}_q$ wyznaczamy z rekurencji (15.62). Dla q=1mamy

$$C_1 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-1}{2l+2} C_0. \tag{15.64}$$

Następnie z (15.62) i z powyższego dostajemy

$$C_{2} = \frac{-2}{k+l} \frac{k-2}{2(2l+3)} C_{1}$$

= $\left(\frac{-2}{k+l}\right)^{2} \frac{(k-1)(k-2)}{1\cdot 2(2l+2)(2l+3)} C_{0}.$ (15.65)

Postępując tak dalej uzyskujemy

$$C_{3} = \frac{-2}{k+l} \frac{k-3}{3(2l+4)} C_{2}$$

= $\left(\frac{-2}{k+l}\right)^{3} \frac{(k-1)(k-2)(k-3)}{1\cdot 2\cdot 3(2l+2)(2l+3)(2l+4)} C_{0}.$ (15.66)

Ponieważ

$$(k-1)(k-2)\cdots\cdots(k-q) = \frac{(k-1)!}{[k-(q+1)]!},$$
(15.67)

nietrudno więc jest kontynuować omawianą procedurę, która prowadzi do wniosku, że

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l}\right)^q \frac{(k-1)!}{(k-1-q)!} \frac{(2l+1)!}{q! (2l+1+q)!} C_0,$$
(15.68)

co w oparciu o relację rekurencyjną (15.62) można prosto udowodnić przez indukcję matematyczną względem numeru q. Zwróćmy uwagę, że lewa strona w (15.67) ewidentnie zeruje się dla q = k. Prawa strona ma wtedy w mianowniku czynnik (-1)!, który dąży do + ∞ . A zatem prawa strona (15.67) także zeruje się dla q = k. Dlatego też możemy stwierdzić, że $C_{q=k} = 0$, co w świetle poczynionych uwag widać z (15.68).

Otrzymane wyrażenie na współczynniki C_q możemy podstawić do wzoru (15.63). Wracając jednocześnie do zmiennej r, podstawiamy $\rho = r/a_B$ i otrzymujemy

$$u_{kl}(r) = C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l) a_B}\right) r^{l+1} \times \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q (k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)! q!} \left(\frac{2r}{(k+l) a_B}\right)^q,$$
(15.69)

przy czym
 czynnik $a_{\scriptscriptstyle B}^{-(l+1)}$ wciągnęliśmy do stałej $C_0,$ któr
ą wyznaczymy oczywiście z warunku normalizacyjnego

$$\int_0^\infty dr |u_{kl}|^2 = 1.$$
(15.70)

Pełna funkcja radialna wynika z (15.69) i ma postać

$$R_{kl}(r) = \frac{1}{r} u_{kl}(r)$$

$$= C_0 \exp\left(\frac{-r}{(k+l) a_B}\right) r^l \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{(k+l) a_B}\right)^q$$

$$\times \frac{(k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)!}.$$
(15.71)

Zwyczajowo funkcje radialne (15.71) podaje się w nieco innej, choć całkiem równoważnej postaci. Wrócimy do tego zagadnienia w czasie dyskusji uzyskanych wyników w następnych paragrafach.

15.4 Dyskusja uzyskanych rezultatów

15.4.1 Rzędy wielkości parametrów atomowych

Dozwolone wartości energii elektronu w atomie wodoropodobnym (wartości własne hamiltonianu) wynikają z otrzymanego warunku kwantowania energii (15.60). Aby go przedyskutować rozważmy jawne wyrażenie (15.26) dla energii jonizacji

$$E_{IB} = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = \frac{1}{2}\mu c^2 Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\right)^2.$$
(15.72)

Wprowadzimy teraz niezmiernie pożyteczną wielkość, zwaną stałą struktury subtelnej, którą standardowo oznaczamy przez

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) \approx \frac{1}{137} \approx 7.3 \cdot 10^{-3}.$$
(15.73)

Posługując się stałą struktury subtelnej, zapisujemy energię jonizacji jako

$$E_{IB} = \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2.$$
 (15.74)

Ponieważ masa zredukowana $\mu \approx m_e$, zatem czynnik μc^2 jest praktycznie równy masie spoczynkowej elektronu (wyrażonej w jednostkach energii). Energia jonizacji jest o α^2 razy, a więc około $5.33 \cdot 10^{-5}$ razy mniejsza. Podkreślmy także, że dla ciężkich atomów (gdy Z jest duże), energia E_{IB} może być już porównywalna z masą spoczynkową elektronu. Wtedy teoria nierelatywistyczna załamuje się i do opisu ciężkich atomów niezbędna staje się teoria relatywistyczna, co już wybiega poza program naszego wykładu.

Wyraźmy jeszcze promień Bohra (15.23) za pomocą stałej struktury subtelnej α ,

$$a_B = \frac{a_0}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right) \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c}\right) \hbar c \left(\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\right) = \frac{1}{Z} \left(\frac{\hbar}{\mu c}\right) \frac{1}{\alpha}.$$
(15.75)

Odnotujmy, że wielkość

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{\mu c} \approx 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$$
(15.76)

nazywamy comptonowską długością fali elektronu. Jak nietrudno obliczyć promień Bohra $a_0 \approx 0.52$ Å, jest o trzy rzędy wielkości większy niż λ_c .

15.4.2 Poziomy energetyczne. Główna liczba kwantowa

Przypomnijmy otrzymany powyżej (patrz 15.60) warunek kwantowania energii

$$E_{kl} = -\frac{E_{IB}}{(k+l)^2}, (15.77)$$

gdzie dla ustalonego l całkowitego, mamy nieskończenie wiele poziomów energetycznych, bowiem $k = 1, 2, \ldots$. Każdy poziom jest przynajmniej (2l + 1)-krotnie zdegenerowany. Wynika to stąd, że dla ustalonego l, magnetyczna liczba kwantowa m numerująca harmoniki sferyczne występujące w funkcji falowej przyjmuje właśnie tyle wartości. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikająca z symetrii sferycznej potencjału coulombowskiego. Występuje tu jednak również degeneracja przypadkowa, a mianowicie jest tak wtedy gdy k + l = k' + l'.

W przypadku atomu wodoropodobnego energia nie zależy oddzielnie od liczb kwantowych k i l, lecz zawsze od ich sumy. Ponieważ $k \ge 1$, więc wygodnie jest wprowadzić, nową liczbę kwantową n zastępującą sumę k + l. Definiujemy więc tzw. główna liczbę kwantową

$$n = k + l,$$
 $n = 1, 2, 3, \dots$ (15.78)

Zwróćmy uwagę na istotne ograniczenie wynikające z określenia głównej liczby kwantowej. Liczba k musi być większa lub równa jedności, wobec tego to ograniczenie na k = n - l pociąga za sobą ograniczenie na l. Skoro $n - l \ge 1$, to $n \ge l + 1$ Lub też $l \le n - 1$. Wobec tego, dla danego (określonego) n musi być

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$
(15.79)

Orbitalna liczba kwantowa (przy ustalonym n) może więc przyjmować skończoną ilość różnych wartości.

Wracając do kwantowania energii za pomocą głównej liczby kwantowej nwidzimy, że do-zwolone energie atomu wodoropodobnego dane są wzorem

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2,$$
(15.80)

co jest identycznym z rezultatem wynikającym z modelu Bohra (patrz Uzupełnienia), wyprowadzonym tu jednak z ścisłych zasad mechaniki kwantowej, a nie z poczynionych ad hoc postulatów. Najmniejsza energia odpowiada n = 1: $E_1 = -E_{IB}$. Aby zerwać wiązanie elektronu z jądrem (innymi słowy, aby zjonizować atom) trzeba oczywiście dostarczyć elektronowi energię $|E_1| = E_{IB}$, co wyjaśnia dlaczego E_{IB} nazwaliśmy energią jonizacji.

Iloczyn μc^2 jest bardzo bliski energii spoczynkowej elektronu, która wynosi około 0.5 MeV. Stała struktury subtelnej $\alpha \simeq 1/137$. Widzimy, że dla ciężkich atomów (Z rzędu kilkudziesięciu) energia jonizacji zbliża się do energii spoczynkowej elektronu. Omawiana tu teoria jest założenia nierelatywistyczna, więc oczekujemy, że powinno być $E_{IB} \ll \mu c^2$. Oznacza to, że schrödingerowska teoria atomu wodoropodobnego jest słuszna jedynie dla lekkich atomów. Innymi słowy, dla dużych Z potrzebna jest inna teoria – już w pełni relatywistyczna.

Omówmy jeszcze konwencję terminologiczną. Otóż odpowiednie liczby kwantowe nazwiemy w następujący spasób

(i)
$$n = 1, 2, 3, 4, \dots - główna;$$

(ii) $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ – orbitalna (azymutalna);
(iii) $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ – magnetyczna; (15.81)

Stany scharakteryzowane określoną liczbą n (przy dowolnych l i m) nazywamy powłoką elektronową. Liczba orbitalna l określa podpowłoki. Dla danego n mamy więc n podpowłok, bo tyle różnych wartości może przyjmować orbitalna liczba kwantowa. W każdej podpowłoce mamy (2l + 1) stanów scharakteryzowanych różnymi liczbami magnetycznymi m. Na podstawie tej dyskusji łatwo możemy obliczyć krotność degeneracji n-tej powłoki elektronowej

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2.$$
(15.82)

Nie uwzględniamy tu spinu elektronu. Fakt, że elektron posiada spin zwiększa krotność degeneracji o czynnik 2, co daje $g_n = 2n^2$.

Notacja spektroskopowa

Tak zwana notacja spektroskopowa pochodzi jeszcze z XIX wieku (sprzed powstania mechaniki kwantowej). Podpowłokom numerowanym przez orbitalną liczbę kwantową przyporządkowane są litery w następujący sposób

Dalej notację spektroskopową konstruujemy tak : (liczba)(litera). Liczba z przodu numeruje powłoki elektronowe, a więc odpowiada głównej liczbie kwantowej, natomiast litera przyporządkowuje podpowłoki według powyższej tabeli. A zatem, na przykład, mamy

1s,
$$n = 1, l = 0,$$
 - stan podstawowy
2s, $n = 2, l = 0,$
2p, $n = 2, l = 1,$ - pierwszy stan wzbudzony (15.84)
..... itd.

Powłoki elektronow
e $n=1,\,2,\,3,\,\ldots\,,\,$ czasem bywają nazywane dużymi literami: K
, L, M, $\ldots\,,$ i dalej alfabetycznie.

15.4.3 Radialne funkcje falowe

Funkcje radialne – wprowadzenie

Na podstawie ogólnych rozważań dotyczących potencjałów centralnych wiemy, że pełna funkcja falowa (w reprezentacji położeniowej) to iloczyn funkcji radialnej $R_{kl}(r)$ oraz harmonik sferycznych $Y_{lm}(\theta,\varphi)$. Ponieważ wprowadziliśmy w (15.78) główną liczbę kwantową, więc musimy to uwzględnić, dokonując przenumerowania w funkcjach radialnych. Wzory (15.69) – (15.71) przedstawiają sposób konstrukcji funkcji radialnych. Wobec tego dokonując przenumerowania pamiętamy, że k=n-loraz , że dla ustalonego n liczba l przebiega od zera do(n-1). W ten sposób otrzymujemy dla kilku pierwszych funkcji radialnych

$$R_{n=1, l=0} = R_{k=1, l=0}, \qquad R_{n=3, l=0} = R_{k=3, l=0}, R_{n=2, l=0} = R_{k=2, l=0}, \qquad R_{n=3, l=1} = R_{k=2, l=1}, R_{n=2, l=1} = R_{k=1, l=1}, \qquad R_{n=3, l=2} = R_{k=1, l=2}, \qquad (15.85)$$

co oczywiście możemy bez trudu kontynuować dalej. Na podstawie obliczonej funkcji (15.71) możemy wypisać jawną postać odpowiednio przenumerowanej funkcji radialnej

$$R_{nl}(r) = C_0 \exp\left(\frac{-r}{na_B}\right) r^l \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \\ \times \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}.$$
(15.86)

Pozostaje nam teraz doprowadzić znalezione funkcje radialne do bardziej zwartej postaci.

Funkcje radialne i wielomiany Laguerre'a

Wprowadzamy teraz pewne stałe czynniki w członie r^l , uwzględniając ich odwrotność z samego przodu. Co więcej, z sumy w drugiej linii wydzielamy czynniki nie podlegające sumowaniu i

jednocześnie licznik i mianownik dzielimy przez ten sam czynnik. W rezultacie otrzymujemy skomplikowane wyrażenie postaci

$$R_{nl}(r) = C_0 \left(\frac{na_B}{2}\right)^l \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B}\right) \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l \\ \times \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{[(n-l-1)+(2l+1)]!} \\ \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \\ \times \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}.$$
(15.87)

Wszystkie czynniki stojące przed sumą (włącznie z silniami) i niezależne od zmiennej radialnej r zbieramy w jedną stałą normalizacyjną (zależną teraz od liczb kwantowych n i l). W ten sposób radialną funkcję zapisujemy jako

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B}\right) \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l \times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \times \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}.$$
(15.88)

W drugiej linii powyższego wyrażenia mamy wielomian stopnia (n - l - 1). Szukając w encyklopedii matematycznej znajdujemy tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, zdefiniowane wzorem

$$L_p^{(s)}(x) = \sum_{q=0}^p \frac{(-1)^q}{q!} x^q \frac{(p+s)!}{(p-q)! (s+q)!}.$$
(15.89)

A więc $L_p^{(s)}(x)$ jest wielomianem stopnia p. Porównując nasz wielomian w (15.88) z wielomianami Laguerre'a, widzimy, że przyjmując p = (n - l - 1) oraz s = (2l + 1), możemy radialną funkcję falową zapisać za pomocą wielomianów Laguerre'a

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{2r}{na_B}\right) \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2r}{na_B}\right)$$
(15.90)

Wielomiany Laguerre'a są bardzo dobrze znane, ich rozliczne własności są stablicowane, łatwo jest więc się nimi posługiwać (patrz także *Dodatki matematyczne*). Aby definitywnie zakończyć analizę radialnych funkcji falowych dla atomu wodoropodobnego, trzeba jeszcze obliczyć stałą normalizacyjną występującą w (15.90).

Normowanie

Stała normalizacyjną wyznaczymy z warunku (14.53), tj.

$$1 = \int_0^\infty dr \ r^2 \ |R_{nl}(r)|^2 \,. \tag{15.91}$$

182

Biorąc funkcję $R_{nl}(r)$ daną w (15.90) i zamieniając zmienną całkowania $x = 2r/na_B$, dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 |A_{nl}|^2 \int_0^\infty dx \ x^{2l+2} \ e^{-x} \ \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^2.$$
(15.92)

Całkę taką rozważamy w *Dodatku matematycznym*. Dana jest ona wzorem (E.30a). Wobec tego z (15.92) od razu dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_B}{2}\right)^3 |A_{nl}|^2 \frac{2n(n+l)!}{(n-l-1)!}.$$
(15.93)

Stąd już bez trudu mamy

$$|A_{nl}| = \left(\frac{2}{na_B}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}.$$
(15.94)

Radialne funkcje falowe atomu wodoropodobnego

Wybierając dowolną fazę stałej normalizacyjnej (15.94) równą zeru, podstawiamy ją do wzoru (15.90) i otrzymujemy ostateczną postać radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l \times \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right),$$
(15.95)

gdzie uwzględniliśmy, że $a_B = a_0/Z$.

15.4.4 Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych

Wyrażenia dla funkcji radialnych atomu wodoropodobnego konstruujemy w oparciu o formułę (15.95), w której potrzebujemy jawnej postaci wielomianów Laguerre'a. Te ostatnie znajdujemy w tablicach, lub bez trudu wyznaczamy z definicji (15.89). Mamy wówczas

$$L_0^{(s)}(x) = 1, (15.96a)$$

$$L_1^{(s)}(x) = (s+1) - x,$$
 (15.96b)

$$L_2^{(s)}(x) = \frac{1}{2}(s+1)(s+2) - x(s+2) + \frac{1}{2}x^2, \qquad (15.96c)$$

co wystarczy do prostych obliczeń jawnej postaci kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego.

Funkcja $R_{10}(r)$

W tym wypadku mamy n = 1, l = 0 (jedynie możliwe), więc (n - l - 1) = 0, (2l + 1) = 1. W funkcji R_{10} występuje więc wielomian Laguerre'a $L_0^{(1)}(x) = 1$. Z (15.95), po elementarnych przekształceniach łatwo otrzymujemy

$$R_{n=1,\,l=0}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right).$$
(15.97)

183

Funkcja $R_{20}(r)$

Teraz mamy n = 2 oraz l = 0, a zatem (n - l - 1) = 1, (2l + 1) = 1. Bierzemy więc wielomian $L_1^{(1)}(x) = 2 - x$. Po prostym uporządkowaniu dostajemy

$$R_{n=2,\,l=0}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right).$$
(15.98)

Funkcja $R_{21}(r)$

Analogicznie, mamy n = 2 oraz l = 1, a zatem (n - l - 1) = 0, (2l + 1) = 3. Bierzemy więc wielomian $L_0^{(3)} = 1$. Upraszczając współczynniki mamy

$$R_{n=2,\,l=1}\left(r\right) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right).$$
(15.99)

Funkcja $R_{30}(r)$

Tutaj mamy n = 3 oraz l = 0, a zatem (n - l - 1) = 2, (2l + 1) = 1. Z (15.96c) mamy wielomian $L_2^{(1)} = x^2/2 - 3x + 3$. Upraszczając współczynniki dostajemy

$$R_{n=3, l=0}(r) = 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[1 - 2\left(\frac{Zr}{3a_0}\right) + \frac{2}{3}\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right).$$
(15.100)

Funkcja $R_{31}(r)$

I dalej, mamy n = 3 oraz l = 1, a zatem (n - l - 1) = 1, (2l + 1) = 3. Z (15.96b) mamy wielomian $L_1^{(3)} = 4 - x$. Proste uporządkowanie współczynników daje nam

$$R_{n=3,\,l=1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right) \left[2 - \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right).$$
(15.101)

Funkcja $R_{32}(r)$

I wreszcie n = 3 oraz l = 2, a zatem (n - l - 1) = 0, (2l + 1) = 5. Z (15.96a) mamy wielomian $L_0^{(5)} = 1$. Wobec tego

$$R_{n=3,\,l=2}\left(r\right) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right).$$
(15.102)

15.4.5 Podsumowanie

Funkcje falowe atomu wodoropodobnego (elektronu w polu jądra) są numerowane trzema liczbami kwantowymi (15.81) i mają postać

$$\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (15.103)$$

gdzie funkcje radialne dane są w (15.95), zaś harmoniki sferyczne są znane z poprzednich rozdziałów. Liczby kwantowe są następujące

główna –
$$n = 1, 2, 3, 4, \dots;$$

orbitalna (azymutalna) – $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1;$
magnetyczna – $m = -l, \dots, 0, \dots, l.$ (15.104)

Powyższe funkcje są (w reprezentacji położeniowej) stanami własnymi energii odpowiadającymi wartościom własnym

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2 (4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2, \qquad (15.105)$$

przy czym energie te są n^2 -krotnie zdegenerowane. Wygodnie jest także zauważyć, że promień Bohra $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$, zatem

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 \beta^2}{2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 \beta}{2a_0}.$$
(15.106)

Funkcje falowe (15.103) tworzą zupełny zbiór funkcji ortonormalnych

$$\langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \,\delta_{ll'} \,\delta_{mm'}. \tag{15.107}$$

Normowanie tych funkcji przeprowadziliśmy w sposób jawny. Ortonormalność względem liczb kwantowych l i m łatwo jest wykazać, korzystając z ortonormalności harmonik sferycznych. Ortogonalność względem głównej liczby kwantowej wynika z faktu, że odpowiadają one różnym wartościom własnym energii. Warto zwrócić uwagę, że przy bezpośrednim dowodzie ortogonalności względem n musimy wykazać, że zachodzi relacja

$$\int_0^\infty dr \ r^2 \ R_{nl}(r) \ R_{kl}(r) = \delta_{nk}, \tag{15.108}$$

co niestety jest trudne. Wynika to stąd, że argumenty wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych są postaci $2Zr/na_0$ oraz $2Zr/ka_0$. Fakt, że argumenty te są różne sprawia, że jawne wyliczenie omawianej całki jest bardzo kłopotliwe.

15.5 Obliczanie średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$

15.5.1 Wprowadzenie

Interesują nas średnie (wartości oczekiwane) potęg odległości elektronu od jądra atomowego, gdy atom znajduje się stanie własnym energii opisywanym liczbami kwantowymi n, l, m. Będziemy więc badać wielkości postaci

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} \, | \, r^s \, | \, \psi_{nlm} \, \rangle, \tag{15.109}$$

gdzie s jest liczbą całkowitą, zaś $|\psi_{nlm}\rangle$ są funkcjami falowymi atomu wodoropodobnego

$$\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{15.110}$$

Zwróćmy uwagę, że w wartość oczekiwana (15.109) nie zależy od magnetycznej liczby kwantowej m, co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Co więcej, ortonormalność harmonik sferycznych natychmiast redukuje trójwymiarową całkę do jednowymiarowej całki radialnej

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr \ r^{s+2} \ R_{nl}^2(r).$$
 (15.111)

Podstawiając funkcje radialne $R_{nl}(r)$ według wzoru (15.95) otrzymujemy

$$\langle r^{s} \rangle_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_{0}}\right)^{3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ \times \int_{0}^{\infty} dr \ r^{s+2} \left(\frac{2Z}{na_{0}} \ r\right)^{2l} \exp\left(-\frac{2Z}{na_{0}} \ r\right) \\ \times \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(2Zr/na_{0})\right]^{2}.$$
 (15.112)

Dokonujemy zamiany zmiennej całkowania

$$\frac{2Z}{na_0}r = x, \qquad \text{lub} \qquad r = \frac{na_0}{2Z}x,$$
(15.113)

i przekształcamy całkę do postaci

$$\langle r^{s} \rangle_{nl} = \left(\frac{2Z}{na_{0}}\right)^{3} \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ \times \int_{0}^{\infty} \left(\frac{na_{0}}{2Z}\right) dx \left(\frac{na_{0}}{2Z}\right)^{s+2} x^{s+2} x^{2l} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^{2} \\ = \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_{0}}{2Z}\right)^{s} \int_{0}^{\infty} dx x^{2l+2+s} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^{2}.$$
(15.114)

Ogólne obliczenia takich całek są niestety dosyć złożone. Kilka szczególnych przypadków można jednak stosunkowo łatwo obliczyć. Są to przypadki s = 0, 1, oraz s = -1, -2. Niezbędne do obliczeń całki są podane w *Dodatku matematycznym*. Obliczanie całek typu (15.114) dla innych s staje się bardzo kłopotliwe, nie będziemy więc tego rozważać. Innym, i to bardzo wygodnym wyjściem jest znalezienie odpowiedniej relacji rekurencyjnej, co omówimy nieco dalej.

15.5.2 Kilka przypadków szczególnych

Przypadek $\langle r^0 \rangle_{nl}$

Oczywiście całka $\langle r^0 \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | 1 | \psi_{nlm} \rangle$ jest po prostu całką normalizacyjną funkcji falowych. Jej wynik jest trywialny

$$\langle r^0 \rangle_{nl} = 1,$$
 (15.115)

co zresztą jest oczywiste, jeżeli uzmysłowimy sobie, że wartość oczekiwana stałej (równej $r^0 = 1$) musi być równa tej samej stałej.

Przypadek $\langle r \rangle_{nl}$

Kolejna średnia $\langle r \rangle_{nl}$ odpowiada s = 1. Wobec tego pod całką w (15.114) argument x występuje w potędze 2l + 3. Odpowiednią całkę znajdujemy w (E.30b), więc z (15.114) dostajemy

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z}\right) \int_0^\infty dx \ x^{2l+3} \ e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2$$

$$= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z}\right) \ 2[\ 3n^2 \ - \ l(l+1) \] \ \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}$$

$$= \frac{a_0}{2Z} \ [\ 3n^2 \ - \ l(l+1) \].$$

$$(15.116)$$

Rezultat ten warto zestawić z promieniem $r_n = n^2 a_0/Z$, obliczonym w ramach modelu Bohra (por. (34.14b). Niestety, w przeciwieństwie do kwantowania energii nie występuje tu zgodność. Pewnym wytłumaczeniem tego braku zgodności może być to, że tutaj (a więc w kontekście mechaniki kwantowej) nie mówimy o promieniu orbity (pojęcie trajektorii nie ma sensu) lecz tylko o średniej odległości elektronu od jądra.

Przypadek $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$

Następna średnia, którą zbadamy odpowiada s = -1. Pod całką (15.114) występuje więc x^{2l+1} , co odpowiada tzw. całce ortogonalizacyjnej (E.15) dla wielomianów Laguerre'a. Wobec tego dostajemy

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-1} \int_0^\infty dx \ x^{2l+1} \ e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2$$
$$= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right) \ \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$
(15.117)

Zauważmy, że ze wzorów (15.116) i (15.117) jasno wynika, że $\langle r^{-1} \rangle_{nl} \neq \langle r \rangle_{nl}^{-1}$.

Przypadek $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$

I wreszcie ostatni prosty przypadek odpowiada s = -2. W całce (15.114) występuje czynnik x^{2l} . Na podstawie wyrażenia (E.38) otrzymujemy

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{-2} \int_0^\infty dx \ x^{2l} \ e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2$$
$$= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^2 \ \frac{(n+l)!}{(2l+1)(n-l-1)!}$$
$$= \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)} \tag{15.118}$$

15.5.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich $\langle r^s \rangle_{nl}$

Jak wspominaliśmy, kłopoty z obliczaniem całek typu (15.114) można ominąć za pomocą odpowiedniej relacji rekurencyjnej. Punktem wyjścia do znalezienia takiej relacji dla średnich typu $\langle r^s \rangle_{nl}$ jest radialne równanie Schrödingera, które jest spełniane przez funkcje radialne $R_{nl}(r)$ lub $u_{nl}(r)$. Wyprowadzenie jest skomplikowane, podamy tu jedynie końcowe wyniki, a wyprowadzenie odkładamy do Uzupełnień. Rezultatem dość żmudnych obliczeń jest tzw. rekurencyjny wzór Kramersa

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(15.119)

Relacja ta, wraz z obliczonymi już powyżej średnimi pozwala wyliczyć wszelkie inne średnie rozważanej postaci. Do dalszych zastosowań (np. przy obliczeniach za pomocą rachunku zaburzeń) przydadzą się nam jeszcze następujące formuły, wynikłe ze wzoru Kramersa i z rezultatów (15.115)-(15.118).

I tak na przykład, dla s=2,z (15.119) dostajemy

$$0 = \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \frac{a_0}{Z} \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} \left[(2l+1)^2 - 4 \right] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^0 \rangle_{nl}.$$
(15.120)

Stąd zaś wynika, że

$$\langle r^{2} \rangle_{nl} = \frac{n^{2}}{3} \left[5 \frac{a_{0}}{Z} \langle r \rangle_{nl} - \frac{1}{2} \left(4l^{2} + 4l - 3 \right) \frac{a_{0}^{2}}{Z^{2}} \langle r^{0} \rangle_{nl} \right]$$
(15.121)

187

Podstawiając wartości oczekiwane (15.115) i (15.116) otrzymujemy

$$\langle r^{2} \rangle_{nl} = \frac{n^{2}}{3} \left[\frac{5a_{0}^{2}}{2Z^{2}} \left(3n^{2} - l^{2} - l \right) - \frac{a_{0}^{2}}{2Z^{2}} \left(4l^{2} + 4l - 3 \right) \right]$$

$$= n^{2} \frac{a_{0}^{2}}{2Z^{2}} \left[5n^{2} - 3l(l+1) + 1 \right].$$
(15.122)

W analogiczny sposób, kładąc w (15.119)
 s=-1i korzystając z (15.117) oraz z (15.118), obliczymy wartość oczekiwaną

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \left(\frac{Z^3}{a_0^3} \right) \frac{1}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)},$$
 (15.123)

z której skorzystamy przy innych zastosowaniach.

Rozdział 16

Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym

16.1 Przybliżenie półklasyczne w mechanice kwantowej

16.1.1 Hamiltonian

Pełne podejście kwantowo-mechaniczne wymaga kwantowania nie tylko układu cząstek naładowanych, ale również pola elektromagnetycznego. W takim jednak wypadku przechodzimy na grunt elektrodynamiki kwantowej, co zdecydowanie wykracza poza zakres niniejszych wykładów.

Posługiwać się będziemy przybliżeniem półklasycznym polegającym na tym, że pola zewnętrzne traktować będziemy jako zwykłe (klasyczne) funkcje położenia i czasu. Przybliżenie to jest oczywiście ograniczeniem, które nie pozwala opisać zjawisk związanych z kwantową naturą pól elektromagnetycznych. Jest to jednak przybliżenie dające niezły wgląd w przebieg wielu ważnych zjawisk fizycznych.

W Uzupełnieniach pokrótce przypominamy klasyczny opis oddziaływania cząstki naładowanej z zewnętrznym polem elektromagnetycznym. Odpowiedni klasyczny hamiltonian jest dany relacją (35.19). Stosując do niego zasadę odpowiedniości tworzymy kwantowo-mechaniczny hamiltonian dla cząstki o masie μ i ładunku q, poruszającej się w polu o energii potencjalnej (wewnętrznej) $V(\vec{\mathbf{r}})$ i poddanej oddziaływaniu z zewnętrznym polem elektromagnetycznym opisanym potencjałami: wektorowym $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ oraz skalarnym $\phi(\vec{\mathbf{r}},t)$. A zatem operator Hamiltona ma teraz postać

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} - q \vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q \phi + \hat{V}(\vec{\mathbf{r}})$$
(16.1a)

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{\mathbf{p}}}^2}{2\mu} - \frac{q}{2\mu} (\hat{\vec{\mathbf{p}}} \cdot \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \hat{\vec{\mathbf{p}}}) + \frac{q^2}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi + \hat{V}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (16.1b)$$

gdzie jawnie (za pomocą "daszków") oznaczyliśmy wielkości o charakterze operatorowym. W drugiej linii powyższej relacji zapisaliśmy hamiltonian zwracając uwagę na kolejność poszczególnych członów. Jest to konieczne, bowiem potencjał wektorowy jako funkcja położenia, może nie komutować z operatorem pędu. Wprowadzimy teraz umowę terminologiczną, pisząc

$$H_{0} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^{2}}{2\mu} + \hat{V}(\vec{\mathbf{r}}) - \text{hamiltonian atomowy,}$$

$$H_{1} = -\frac{q}{2\mu} (\hat{\vec{\mathbf{p}}} \cdot \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \hat{\vec{\mathbf{p}}}) - \text{człon paramagnetyczny,}$$
(16.2)
$$H_{2} = \frac{q^{2}}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^{2} - \text{człon diamagnetyczny.}$$

Całkowity hamiltonian (16.1) jest więc sumą

$$\hat{H} = H_0 + H_1 + H_2 + q\phi. \tag{16.3}$$

Sens i znaczenie fizyczne tych członów, a także rzędy wielkości energii związanych z nimi, omówimy dalej, przy czym pominiemy już "daszki" nad operatorami.

W zastosowanym przybliżeniu półklasycznym potencjały pól zewnętrznych są zwykłymi funkcjami położenia i czasu, więc na ogół nie komutują z operatorem pędu $\hat{\vec{\mathbf{p}}} = -i\hbar \nabla$. Wyjaśnia to następujące twierdzenie.

Twierdzenie 16.1 *Składowe operatora pędu i potencjału wektorowego spełniają relację komutacyjną:*

$$[p_k, A_j] = -i\hbar \frac{\partial A_j}{\partial x_k}.$$
(16.4)

Dowód. W reprezentacji położeniowej dla dowolnej funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ mamy

$$[p_k, A_j]\psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar(\nabla_k A_j - A_j \nabla_k)\psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar\nabla_k(A_j\psi) + i\hbar A_j \nabla_k\psi = -i\hbar(\nabla_k A_j)\psi - i\hbar A_j(\nabla_k\psi) + i\hbar A_j(\nabla_k\psi) = -i\hbar(\nabla_k A_j)\psi.$$
 (16.5)

Wobec dowolności funkcji $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ wynika stąd teza (16.4).

W świetle powyższego twierdzenia rozważamy człon paramagnetyczny hamiltonianu

$$H_{1} = -\frac{q}{2\mu}(p_{k}A_{k} + A_{k}p_{k})$$

$$= -\frac{q}{2\mu}(p_{k}A_{k} - A_{k}p_{k} + A_{k}p_{k} + A_{k}p_{k})$$

$$= -\frac{q}{2\mu}[p_{k}, A_{k}] - \frac{q}{\mu}A_{k}p_{k}$$

$$= \frac{iq\hbar}{2\mu}\operatorname{div}\vec{\mathbf{A}} - \frac{q}{\mu}\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}}.$$
(16.6)

Tym samym pełny hamiltonian wyraża się wzorem

$$H = H_0 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi.$$
(16.7)

Konkretna postać potencjałów wektorowego $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ (a zatem i div $\vec{\mathbf{A}}$) oraz skalarnego $\phi(\vec{\mathbf{r}},t)$, zależy od konkretnego problemu, a więc od wyboru cechowania.

Podkreślmy także, że hamiltonian (16.7) nie zawiera spinu elektronowego, a więc nie zawiera jakichkolwiek sprzężeń pomiędzy polem a spinem.

16.1.2 Niezmienniczość ze względu na cechowanie

Cechowanie potencjałów zarówno w przypadku klasycznym jak i kwantowym nie może wpływać na przewidywania fizyczne. Kwestią tą dość szczegółowo zajmiemy się w *Uzupełnieniach*. Tutaj zaś poprzestaniemy na krótkim stwierdzeniu podstawowych faktów.

Jeżeli w równaniu Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}},t)}{\partial t} = H \psi(\vec{\mathbf{r}},t),$$
 (16.8a)

gdzie

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\phi + V(\vec{\mathbf{r}}), \tag{16.8b}$$

dokonamy transformacji cechowania potencjałów

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{A}}'(\vec{\mathbf{r}},t) = \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (16.9a)$$

$$\phi(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \phi(\vec{\mathbf{r}},t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (16.9b)$$

i jednocześnie przetransformujemy funkcję falową

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \psi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\chi(\vec{\mathbf{r}},t)\right]\psi(\vec{\mathbf{r}},t),$$
 (16.10)

to równanie Schrödingera dla "nowej" funkcji falowej $\psi^{'}$ ma postać

$$i\hbar \frac{\partial \psi'(\vec{\mathbf{r}},t)}{\partial t} = H' \psi'(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (16.11)$$

gdzie "nowy" hamiltonia
n $H^{'}$ ma postać taką jak w (16.8), ale z nowymi – już przece
chowanymi potencjałami.

Tak więc, równanie Schrödingera jest niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów, jeśli wybierając nowe cechowanie jednocześnie dokonamy transformacji funkcji falowej według wzoru (16.10). Zwróćmy uwagę, że przetransformowana funkcja falowa różni się od "starej"– nieprzetransformowanej jedynie o czynnik fazowy. Mogłoby się wydawać, że różnica ta nie ma znaczenia fizycznego, bo $|\exp(iq\chi/\hbar)| = 1$. Tak jednak nie jest. Czynnik fazowy w (16.10) nie jest czynnikiem globalnym, wykładnik jest funkcją położenia i czasu, a więc zmienia się od punktu do punktu i tym samym ma istotne znaczenie fizyczne.

16.1.3 Ciągłość prądu prawdopodobieństwa

Rozważmy równanie Schrödingera z czasem, w którym $\psi(\vec{\mathbf{r}},t)$ jest funkcją falową bezspinowej cząstki naładowanej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = H\psi(\vec{\mathbf{r}}, t),$$
 (16.12)

z hamiltonianem (16.7), który zapiszemy tymczasowo w postaci

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div}\vec{\mathbf{A}} - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \Phi(\vec{\mathbf{r}}, t),$$
(16.13)

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}},t) = V(\vec{\mathbf{r}}) + q\phi(\vec{\mathbf{r}},t) + \frac{q^2}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^2(\vec{\mathbf{r}},t),$$
(16.14)

co stanowi rzeczywistą funkcję położenia $\vec{\mathbf{r}}$, która także jest sparametryzowana czasem t.

Określamy teraz gęstość prawdopodobieństwa (robimy to tak samo jak i poprzednio, w przypadku bez pól elektromagnetycznych)

$$\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)\,\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = |\psi(\vec{\mathbf{r}},t)|^2\,.$$
(16.15)

i szukamy dla niej równania ruchu. Oczywiście mamy

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{\mathbf{r}},t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)\right)\psi(\vec{\mathbf{r}},t) + \psi^*(\vec{\mathbf{r}},t)\left(\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{\mathbf{r}},t)\right).$$
(16.16)

Z równania Schrödingera (16.12) i jego sprzężenia wynika

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H \psi, \qquad \qquad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} H^* \psi^*. \tag{16.17}$$

A więc po podstawieniu do równania (16.16) otrzymujemy (funkcje falowe i ich pochodne są przemienne – to nie są operatory)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\psi H^*\psi^* + \frac{1}{i\hbar}\psi^*H\psi.$$
(16.18)

Podstawiamy hamiltonian (16.13), przy czym $\vec{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$. Zatem z (16.18) dostajemy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} \psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} - \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \Phi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right] \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t)
+ \frac{1}{i\hbar} \psi^*(\vec{\mathbf{r}}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \Phi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right] \psi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(16.19)

Rozpisując poszczególne składniki powyższej sumy, łatwo widzimy, że człony zawierające $\Phi(\vec{\mathbf{r}},t)$ się znoszą. Otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}}) (\psi \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} \psi \vec{\mathbf{A}} \cdot (\nabla \psi^*) - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi) + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}}) (\psi \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} \psi^* \vec{\mathbf{A}} \cdot (\nabla \psi).$$
(16.20)

Porządkując dalej

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} (\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}}) (\psi \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} (\psi^* \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi + \psi \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi^*).$$
(16.21)

Oczywista jest relacja różniczkowa

$$\vec{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\nabla}(\psi^* \psi) = \psi^* \vec{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \psi + \psi \vec{\mathbf{A}} \cdot \boldsymbol{\nabla} \psi^*.$$
(16.22)

Wobec tego otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} \left[\vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla (\psi^* \psi) + \psi^* \psi \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} \right].$$
(16.23)

Pierwszy człon w powyższym wzorze jest identyczny jak w przypadku bez pola. Korzystaliśmy wtedy z tożsamości analizy wektorowej (2.42), stosując ją więc ponownie we wzorze (16.23, otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \operatorname{div}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} \left[\vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla (\psi^* \psi) + \psi^* \psi \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} \right].$$
(16.24)

Pokażemy teraz co zrobić z drugim członem powyższego wyrażenia.

$$div \left(\vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi \right) = \nabla_k \left(A_k \psi^* \psi \right)$$

= $\psi^* \psi \nabla_k A_k + A_k \nabla_k \left(\psi^* \psi \right)$
= $\psi^* \psi div \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \left(\psi^* \psi \right).$ (16.25)

Wobec tego z (16.24) otrzymujemy

$$i\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2\mu}\operatorname{div}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{iq}{\mu}\operatorname{div}\left(\vec{\mathbf{A}}\psi^*\psi\right).$$
(16.26)

A zatem możemy napisać równanie

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div}\left(\frac{i\hbar}{2\mu} \left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right) + \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi\right).$$
(16.27)

Wprowadzając więc wektor

$$\vec{\mathbf{j}} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi$$
(16.28)

mamy równanie ciągłości dla gęstości prawdopodobieństwa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\mathbf{j}}$$
(16.29)

dla gęstości prawdopodobieństwa $\rho=|\psi|^2$ i dla gęstości prądu prawdopodobieństwa określonej w (16.28).

Dokonując transformacji cechowania potencjałów (16.9) i jednocześnie biorąc nową funkcję falową w/g (16.10) stwierdzamy, że gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho \xrightarrow{\text{cechowanie}} \rho' = \rho, \tag{16.30}$$

jest ewidentnie niezmiennicza. Gęstość prądu prawdopodobieństwa transformuje się jak

$$\vec{\mathbf{j}} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{\mathbf{j}}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\psi^{'*} \nabla \psi^{'} - \psi^{'} \nabla \psi^{'*} \right) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}}' \psi^{'*} \psi^{'}.$$
(16.31)

W Uzupełnieniach pokazujemy, że przy omawianych transformacjach zachodzi także

$$\vec{j} \xrightarrow{cechowanie} \vec{j}' = \vec{j}.$$
 (16.32)

A zatem zarówno gęstość, jak i prąd prawdopodobieństwa są inwariantne względem transformacji cechowania potencjałów. Oznacza to, że przewidywania teorii nie zależą od wyboru cechowania. Wybierając pewne konkretne cechowanie możemy kierować się wygodą obliczeń, zaś wyniki nie będą zależeć od wybranego cechowania.

16.2 Cząstka bezspinowa w jednorodnym polu magnetycznym

Kwantowo-mechaniczny opis cząstki bezspinowej w polu magnetycznym wymaga posłużenia się równaniem Schrödingera z hamiltonianem postaci danej równaniem (16.7), a więc przede wszystkim wymaga określenia potencjałów. Rozważamy tu jednorodne (stałe co wartości i kierunku) pole magnetyczne o indukcji $\vec{\mathbf{B}}$. Jest to zagadnienie statyczne, więc od razu możemy przyjąć, że potencjał skalarny pola $\phi \equiv 0$. Pozostaje wybrać potencjał wektorowy.

16.2.1 Wybór potencjału wektorowego

Zaproponujemy tu następujący wybór potencjału wektorowego

$$\vec{\mathbf{A}} = -\frac{1}{2} \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}} \right), \quad \text{gdzie} \quad \vec{\mathbf{B}} = const.$$
 (16.33)

Możemy powiedzieć, że wybór nasz polega na wyborze pewnego konkretnego cechowania, takiego które okazuje się wygodne w praktycznych obliczeniach. Potencjał wektorowy określa pole magnetyczne o indukcji (stosujemy tu zapis $\partial_k = \nabla_k = \partial/\partial x_k$)

$$\vec{\mathbf{B}} = \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{e}}_{i} \varepsilon_{ijk} \partial_{j} \left[-\frac{1}{2} \left(\varepsilon_{kmn} x_{m} B_{n} \right) \right]
= -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{e}}_{i} \left(\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm} \right) \delta_{jm} B_{n}
= -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{e}}_{i} \left(\delta_{in} B_{n} - 3\delta_{in} B_{n} \right) = \vec{\mathbf{e}}_{i} B_{i} = \vec{\mathbf{B}}.$$
(16.34)

Do konstrukcji hamiltonianu (16.7) potrzebujemy jeszcze dywergencji potencjału wektorowego. W tym przypadku wynosi ona

$$\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} = \operatorname{div} \left[-\frac{1}{2} \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}} \right) \right]$$
$$= -\frac{1}{2} \partial_k \varepsilon_{klm} x_l B_m$$
$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_{klm} \delta_{kl} B_m$$
$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_{kkm} B_m = 0, \qquad (16.35)$$

bowiem $\vec{\mathbf{B}} = const.$, z założenia.

16.2.2 Hamiltonian

Korzystamy z ogólnej formuły (16.7) gdzie kładziem
y $\phi = 0$ oraz div $\vec{\mathbf{A}} = 0$. Podstawiając także wybraną postać potencjału wektorowego, otrzymujemy

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) + \frac{q}{2m} \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}}\right) \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{8m} \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}}\right)^2.$$
(16.36)

Operatory położenia i pędu nie komutują, więc analizując trzeci człon musimy uważać na kolejność operatorów

$$\begin{pmatrix} \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}} \end{pmatrix} \cdot \vec{\mathbf{p}} = \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}} \right)_k p_k = \varepsilon_{kmn} x_m B_n p_k = -B_n \varepsilon_{nmk} x_m p_k = -B_n L_n = -\vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}},$$
 (16.37)

gdzie $\vec{\mathbf{L}}$ jest operatorem orbitalnego momentu pędu.

Zbadajmy teraz wyraz w ostatnim składniku hamiltonianu (16.36).

$$\left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}} \right)^2 = (\varepsilon_{kmn} x_m B_n) (\varepsilon_{kps} x_p B_s)$$

$$= (\delta_{mp} \delta_{ns} - \delta_{ms} \delta_{np}) x_m x_p B_n B_s$$

$$= x_m x_m B_n B_n - x_m x_n B_n B_m$$

$$= \vec{\mathbf{r}}^2 \vec{\mathbf{B}}^2 - \left(\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{B}} \right)^2$$

$$= \vec{\mathbf{B}}^2 \left(\vec{\mathbf{r}}^2 - \frac{\left(\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{B}} \right)^2}{\vec{\mathbf{B}}^2} \right) = \vec{\mathbf{B}}^2 \vec{\mathbf{r}}_{\perp}^2,$$

$$(16.38)$$

gdzie $\vec{\mathbf{r}}_{\perp}$ jest składową wektora $\vec{\mathbf{r}}$ prostopadłą do wektora pola magnetycznego $\vec{\mathbf{B}}$.

Teraz do hamiltonianu (16.36) podstawiamy relacje (16.37) i (16.38). Otrzymujemy

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{8m} \vec{\mathbf{B}}^2 \vec{\mathbf{r}}_{\perp}^2 \qquad \text{gdzie} \qquad \mu_B = \frac{q\hbar}{2m}, \tag{16.39}$$

przy czym wielkość μ_B nazywamy magnetonem Bohra. Zgodnie z wprowadzonym wcześniej nazewnictwem, rozpoznajemy tutaj

$$H_0 = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \text{hamiltonian atomowy}, \qquad (16.40a)$$

$$H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}} - \text{człon paramagnetyczny}, \qquad (16.40b)$$

$$H_2 = \frac{q^2}{8m} \vec{\mathbf{B}}^2 \vec{\mathbf{r}}_{\perp}^2 - \text{człon diamagnetyczny.}$$
(16.40c)

16.2.3 Dyskusja rzędów wielkości

Jeśli weźmiemy pod uwagę atom wodoru, to możemy prosto oszacować rzędy wielkości energii związanych z poszczególnymi członami hamiltonianu (16.40).

Hamiltonian atomowy H_0 jest oczywiście związany z energiami stanów atomowych. Energie te są rzędu kilku eV. Wobec tego oszacowanie odpowiednich częstości daje

$$\frac{\Delta E_0}{h} \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ Hz.}$$
(16.41)

Jest to zresztą typowy zakres częstotliwości widma światła widzialnego.

Następnie chcemy oszacować energie związane z członem paramagnetycznym hamiltonianu. Wartości momentu pędu są rzędu $\hbar.$ Wobec tego

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx \frac{1}{h} \left(\frac{\mu_B}{\hbar} \hbar B \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{q\hbar}{2m} B \right) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{qB}{2m} \right).$$
(16.42)

Stąd więc wynika, że Biorąc dane liczbowe, ładune
k $q=1.6*10^{-19}\ C,$ masę elektronu $m=9.1*10^{-31}\ kg$

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx 1.4 * 10^{10} \left(\frac{\text{Hz}}{\text{tesla}}\right) B$$
$$= 1.4 * 10^6 \left(\frac{\text{Hz}}{\text{gauss}}\right) B = 1.4 \left(\frac{\text{MHz}}{\text{gauss}}\right) B$$
(16.43)

gdzie w końcu wartość pola B trzeba wyrazić w gaussach (10^{-4} tesli). Pole B równe 10 tesli (10^{5} gaussów) jest już całkiem silne. W takim przypadku mamy więc

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx 1.4 * 10^5 \text{ MHz} = 1.4 * 10^{11} \text{ Hz}.$$
(16.44)

$$\Delta E_0 \gg \Delta E_1. \tag{16.45}$$

Innymi słowy, stwierdzamy, że energie związane z członem paramagnetycznym są znacznie mniejsze niż energie stanów atomowych, do których prowadzi człon atomowy.

Pozostaje zbadać człon diamagnetyczny. Sensownie jest przyjąć, że $|\vec{\mathbf{r}}_{\perp}|$ jest rzędu promienia Bohra. Wobec tego piszemy oszacowanie

$$\Delta E_2 \approx \frac{q^2}{m} a_0^2 B^2.$$
 (16.46)

Aby ułatwić rachunki, rozpatrzmy stosunek

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{q^2 a_0^2 B^2}{m} \frac{2m}{q\hbar B} = \frac{2 q a_0^2}{\hbar} B = 2 \frac{q\hbar B}{2m} \frac{2m a_0^2}{\hbar^2}, \qquad (16.47)$$

gdzie $\Delta E_1 = q\hbar B/2m$ wynika z relacji (16.42). Przypomnijmy teraz, że energia jonizacji atomu wodoru wynosi $E_I = \hbar^2/2m a_0^2$. Widzimy więc, że stosunek (16.47) możemy zapisać w postaci

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 2 \frac{\Delta E_1}{E_I}.$$
(16.48)

Energia jonizacji jest rzędu ΔE_0 , więc z (16.45) wynika, że $\Delta E_1/E_I \ll 1$. Wobec tego (16.48) sprowadza się do oszacowania

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \ll 1, \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta E_2 \ll \Delta E_1. \tag{16.49}$$

Człon diamagnetyczny daje więc energie jeszcze mniejsze niż paramagnetyczny.

Podsumowując, stwierdzamy, że energie związane z kolejnymi członami hamiltonianu (16.40) spełniają oszacowania

$$\Delta E_0 \gg \Delta E_1 \gg \Delta E_2, \tag{16.50}$$

i choć sens poniższej relacji jest dyskusyjny, napiszemy

$$||H_0|| \gg ||H_1|| \gg ||H_2||.$$
 (16.51)

Oszacowanie to będziemy rozumieć w następujący sposób. Energie własne hamiltonianu atomowego są duże, stanowią główną część wartości własnych pełnego hamiltonianu. Człon paramagnetyczny daje jedynie (proporcjonalnie niewielkie) poprawki do energii atomowych. Człon diamagnetyczny (jako jeszcze znacznie mniejszy) daje przyczynki, które są poprawkami do poprawek. Argumentacja ta jest wyjaśnieniem, dlaczego w wielu praktycznych zagadnieniach człon diamagnetyczny można po prostu zaniedbać.

16.2.4 Interpretacja członu paramagnetycznego

Przed dyskusją członu paramagnetycznego (16.40a) hamiltonianu przypomnijmy pewne fakty z fizyki klasycznej.

• Ładunek q porusza się po orbicie kołowej o promieniu r z prędkością v. Opowiada temu prąd o natężeniu

$$I = \frac{q}{T} = q \frac{\omega}{2\pi} = q \frac{v}{2\pi r}.$$
 (16.52)

196

• Wartość momentu magnetycznego kołowego obwodu z prądem

$$M_m = IS = q \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2}.$$
 (16.53)

• Moment pędu cząstki naładowanej

$$\mathcal{L} = mvr. \tag{16.54}$$

• Wobec tego moment magnetyczny wynosi

$$M_m = \frac{q}{2m} \mathcal{L}. \tag{16.55}$$

Na gruncie fizyki klasycznej wiemy, że zarówno moment pędu $\vec{\mathcal{L}}$, jak i moment magnetyczny $\vec{\mathbf{M}}_m$ są prostopadłe do płaszczyzny orbity.

• Energia oddziaływania obwodu z prądem o momencie magnetycznym $\vec{\mathbf{M}}_m$ z zewnętrznym polem magnetycznym $\vec{\mathbf{B}}$ dana jest wzorem

$$U_m = - \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{M}}_m = - \frac{q}{2m} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathcal{L}}.$$
(16.56)

Wracając do mechaniki kwantowej zapiszmy hamiltonian paramagnetyczny (16.40b) w postaci

$$H_1 = - \vec{\mathbf{B}} \cdot \left(\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{L}}\right), \qquad (16.57)$$

wielkość

$$\vec{\mathbf{M}}_L = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{L}} = \frac{q}{2m} \vec{\mathbf{L}}$$
(16.58)

nazwiemy orbitalnym momentem magnetycznym cząstki (elektronu). Idąc dalej, piszemy

$$H_1 = - \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{M}}_L = - \frac{q}{2m} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}}.$$
(16.59)

Widzimy więc pełną analogię formalną pomiędzy klasycznym wyrażeniem dla energii oddziaływania (16.56), a kwantowo-mechanicznym hamiltonianem (operatorem energii) paramagnetycznym. Dlatego też interpretujemy H_1 jako hamiltonian sprzężenia między zewnętrznym polem magnetycznym a momentem magnetycznym atomu wynikającym z orbitalnego ruchu elektronu wokół jądra.

Należy jednak poczynić dwie dodatkowe uwagi. Po pierwsze, w pewnych sytuacjach fizycznych można uogólnić relację (16.58), na przypadek w którym orbitalny moment pędu $\vec{\mathbf{L}}$ zostanie zastąpiony przez przez ogólny moment pędu $\vec{\mathbf{J}}$. Wtedy moment magnetyczny to

$$\vec{\mathbf{M}}_J = g \, \frac{\mu_B}{\hbar} \, \vec{\mathbf{J}} = g \, \frac{q}{2m} \, \vec{\mathbf{J}}, \tag{16.60}$$

gdzie g to tzw. współczynnik giromagnetyczny. W przypadku "orbitalnym" (16.58) współczynnik ten jest równy 1. Jednak nie zawsze tak jest. Wartość współczynnika g zależy od konkretnej sytuacji fizycznej. Nie będziemy tutaj dalej kontynuować tego tematu, wrócimy do niego omawiając spin elektronu.

Po drugie zauważmy, że argumentacja klasyczna jest tu trochę naciągana. W wyrażeniu (16.54) posłużyliśmy się kinetycznym momentem pędu $\vec{\mathcal{L}}_{kin} = m(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{v}})$. Kwantowo-mechaniczny orbitalny moment pędu to $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}$, gdzie $\vec{\mathbf{p}}$ to kanoniczny pęd z formalizmu hamiltonowskiego. Pęd kinetyczny to $\vec{\mathbf{p}}_{kin} = m\vec{\mathbf{v}} = \vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}}$. Wobec tego

$$\vec{\mathcal{L}}_{kin} = m \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{v}} = m \vec{\mathbf{r}} \times \frac{1}{m} \left(\vec{\mathbf{p}} - q \vec{\mathbf{A}} \right) = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}} - q \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{A}} \right)$$
$$= \vec{\mathbf{L}} - q \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{A}} \right).$$
(16.61)

Można pokazać, choć już nie będziemy tego robić, że popełniony błąd nie jest duży. Błąd naszego rozumowania jest tego samego rzędu co energie ΔE_2 związane z członem diamagnetycznym (który zwykle zaniedbujemy).

16.2.5 Interpretacja członu diamagnetycznego

Gdy atom wodoropodobny jest w stanie podstawowym wówczas l = 0 i człon paramagnetyczny H_1 nie daje wkładu do energii, choć atom znajduje się w polu magnetycznym. Jedyny wpływ pola na wartości energii zachodzi poprzez człon diamagnetyczny H_2 . Pole magnetyczne (opisane potencjałem wektorowym $\vec{\mathbf{A}}$) modyfikuje jednak prąd prawdopodobieństwa, we wzorze (16.28 jest bowiem składnik zależny od $\vec{\mathbf{A}}$. Dlatego też w atomie jest indukowany pewien moment magnetyczny. Hamiltonian diamagnetyczny opisuje właśnie sprzężenie pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym a zaindukowanym przez to pole momentem magnetycznym.

16.3 Normalny efekt Zeemana dla atomu wodoropodobnego

Wracamy do hamiltonianu (16.39), w którym wobec przeprowadzonej dyskusji, zaniedbamy człon diamagnetyczny. Rozważamy więc hamiltonian o postaci

$$H = H_0 - \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}}.$$
 (16.62)

Badanym obiektem fizycznym jest atom wodoropodobny (a więc $V(\vec{\mathbf{r}}) = V(r) = -\beta/r$). Masa zredukowana elektronu jest tak niewiele różna od masy swobodnego elektronu, że po prostu będziemy pisać m, w razie potrzeby pamiętając, że jest to masa zredukowana. Tak więc wszystko co powiedzieliśmy dotąd o atomie (wodoropodobnym) pozostaje w mocy. W szczególności, możemy wypisać funkcje własne hamiltonianu atomowego i odpowiednie energie własne

$$\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2$$
(16.63)

Podkreślmy tutaj, że w naszym modelu nie uwzględniamy spinu elektronu. Dlatego też należy mieć świadomość, że nasze rozważania mają charakter bardziej ilustracyjny niż fizyczny. Tym niemniej model ten ma przynajmniej jakościowy sens.

16.3.1 Poziomy energetyczne

Analizujemy więc hamiltonian atomu wodoropodobnego umieszczonego w stałym i jednorodnym polu magnetycznym. Wybieramy układ współrzędnych tak, aby pole magnetyczne było skierowane wzdłuż osi $z: \vec{\mathbf{B}} = (0, 0, B)$. Hamiltonian (16.62) zapiszemy więc w postaci

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\beta}{r} - \frac{\mu_B}{\hbar} BL_z = H_0 - \frac{\mu_B}{\hbar} BL_z.$$
(16.64)

Gdyby nie było pola magnetycznego ($\vec{\mathbf{B}} = 0$) to hamiltonian H_0 ma symetrię sferyczną i właściwy ZZOK stanowią operatory H_0 , $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_z (tak samo jak dla atomu wodoropodobnego). Tutaj pojawił się dodatkowy człon oddziaływania proporcjonalny do L_z Widzimy więc, że nadal możemy posługiwać się uprzednio wybranym ZZOK. Obowiązuje więc wszystko to, o czym mówiliśmy poprzednio. Przechodzimy do współrzędnych sferycznych. Laplasjan znów produkuje część radialną i część kątową, proporcjonalną do $\vec{\mathbf{L}}^2$. Funkcje własne – stany stacjonarne pozostaną niezmienione, tj. mają postać (16.63). Ponieważ nasz hamiltonian zawiera dodatkowy człon, więc tym razem inne będą energie. Ponieważ

$$L_{z} \psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) L_{z} Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

= $m\hbar \psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}),$ (16.65)

10.00)

198

więc łatwo widać, że zagadnienie własne energii będzie postaci

$$H \psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = (H_0 + H_1)\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}})$$

= $(E_n - \mu_B m B)\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}})$ (16.66)

a zatem degeneracja zostanie przynajmniej częściowo usunięta, bowiem uzyskane energie są dodatkowo numerowane liczbą m.

$$E_{n,m} = E_n - \mu_B m B. (16.67)$$

Oznaczmy teraz (ładunek q elektronu jest ujemny)

$$\omega_L = -\frac{qB}{2m} = -\frac{\mu_B}{\hbar} B, \qquad (16.68)$$

wobec czego mamy energie w postaci

$$E_{n,m} = E_n + m\hbar\omega_L. \tag{16.69}$$

Omówimy uzyskane rezultaty dla kilku pierwszy stanów atomu wodoropodobnego. Dla stanu podstawowego mamy n = 1, l = 0, m = 0, więc energia tego stanu nie ulegnie zmianie. Dla pierwszego stanu wzbudzonego z (16.66) i (16.69) mamy natomiast

$$(H_0 + H_1)\psi_{200}(\vec{\mathbf{r}}) = E_2 \psi_{200}(\vec{\mathbf{r}})$$
(16.70a)

$$(H_0 + H_1)\psi_{21m}(\vec{\mathbf{r}}) = (E_2 + m\hbar\omega_L) \psi_{21m}(\vec{\mathbf{r}})$$
(16.70b)

Biorąc kolejne m = -1, 0, +1, które są dopuszczalne w stanie $\psi_{21m}(\vec{\mathbf{r}})$ stwierdzamy, że pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego nastąpiło rozszczepienie poziomu n = 2. Wartość własna energii E_2 "rozdzieliła" się na trzy, tzw. podpoziomy zeemanowskie. Dwa z nich (n = 2, l =1, $m = \pm 1$) są niezdegenerowane, natomiast trzeci odpowiada dwóm stanom (n = 2, l = 0, m =0) oraz (n = 2, l = 0, m = 0), jest więc zdegenerowany dwukrotnie. Pole magnetyczne sprawiło więc, że degeneracja energii została częściowo usunięta. Ilustruje to poniższy rysunek. Po lewej



Rys. 16.1: Normalny efekt Zeemana dla pierwszego stanu wzbudzonego (n = 2) atomu wodoropodobnego.

stronie mamy sytuację bez pola, więc dla (n = 2) mamy jeden $2^2 = 4$ -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny. Po prawej stronie przedstawiona jest sytuacja w polu $\vec{\mathbf{B}}$. Poziom zdegenerowany uległ rozszczepieniu na trzy podpoziomy, liczby kwantowe (numerujące odpowiednie stany) zostały przyporządkowane każdemu z podpoziomów. Rysunek 16.1 nie uwzględnia żadnej skali energetycznej. Jest to jedynie schemat rozszczepienia poziomu n = 2 na podpoziomy zeemanowskie. Oczywiście możemy kontynuować nasze rozważania. Kolejna wartość własna energii E_3 atomu wodoropodobnego jest (w sytuacji bez pola) zdegenerowana 9-krotnie. Prowadząc analizę



Rys. 16.2: Normalny efekt Zeemana dla drugiego stanu wzbudzonego (n = 3) atomu wodoropodobnego.

tak samo jak dla n = 2, możemy zbudować schemat analogiczny do przedstawionego na rysunku 16.1. Dla n = 3 maksymalna wartość orbitalnej liczby kwantowej l = 2. Wobec tego minimalna i maksymalna wartość m to ± 2 . W obecności pola magnetycznego możemy więc spodziewać się, ze będzie występować 5 podpoziomów zeemanowskich. Nie będziemy tu prowadzić wszystkich (bardzo prostych) rozważań. Wyniki dyskusji dla n = 3 podsumowuje schemat 16.2, który także nie zachowuje żadnej skali energetycznej.

Dalsza analiza dla kolejnych n prowadzi do wniosku, że n^2 -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny ulega rozszczepieniu na podpoziomy zeemanowskie, co częściowo usuwa degenerację. Liczba podpoziomów zeemanowskich jest równa ilości dopuszczalnych liczb kwantowych m dla maksymalnego l dozwolonego dla danego n. A więc liczba podpoziomów równa jest $(2l_{max} + 1)$. Z drugiej strony $l_{max} = n - 1$, zatem mamy [2(n-1)+1] = (2n-1) podpoziomów zeemanowskich. Widzimy więc, że n^2 -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny atomu wodoropodobnego ulega rozszczepieniu na nieparzystą liczbę podpoziomów zeemanowskich. Efekt ten nazywamy normalnym efektem Zeemana.

Zauważmy, że dla niektórych atomów zachodzi anomalny efekt Zeemana, w którym liczba podpoziomów zeemanowskich jest parzysta. Wynika to z istnienia spinu elektronu, który tutaj zaniedbaliśmy. Do dyskusji spinu, jego wpływu na różne efekty zachodzące w atomach wrócimy w dalszych częściach wykładu.

Rozdział 17

Teoria spinu 1/2

17.1 Wprowadzenie – braki dotychczasowej teorii

W dotychczasowych rozważaniach dotyczących różnych układów fizycznych (w tym i atomu wodoropodobnego) wielokrotnie zastrzegaliśmy się, że mówimy o cząstce bezspinowej. Omawiając strukturę atomu opisywaliśmy elektron (w układzie środka masy) jako cząstkę punktową scharakteryzowaną przez funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(x, y, z)$. Uzyskane wyniki, choć ścisłe matematycznie, są niedokładne fizycznie. Brak bowiem, na przykład

- uwzględnienia faktu, że elektron posiada spin.
- poprawek relatywistycznych, (itp., itd.).

Można uniknąć wielu z tych braków jeżeli rozważać będziemy w pełni relatywistyczne równania Diraca. Wtedy też, niejako automatycznie, pojawia się spin. Spin został jednak odkryty doświadczalnie przed opublikowaniem równania Diraca. Pauli zbudował odpowiednią teorię, która jak się okazuje, jest granicznym przypadkiem teorii Diraca. W niniejszym wykładzie nie będziemy posługiwać się równaniem Diraca. Omówimy więc teorię Pauliego, a poprawki relatywistyczne rozważymy później, w ramach rachunku zaburzeń. Przesłanki doświadczalne wskazujące na istnienie spinu są następujące.

- Doświadczenie Sterna–Gerlacha. Wiązka atomów srebra ulega w niejednorodnym polu magnetycznym rozszczepieniu na dwie składowe.
- Linie widmowe atomów są na ogół rozszczepione, czego nie wyjaśnia dotychczas omawiana teoria atomu wodoropodobnego. Jest to tak zwana struktura subtelna i nad subtelna, przy czym ta ostatnia jest związana z faktem, że jądro atomowe także posiada spin.
- W normalnym efekcie Zeemana linia widmowa jest rozszczepiona na nieparzystą ilość linii. Wielkość rozszczepienia jest wprost proporcjonalna do natężenia pola $\vec{\mathbf{B}}$. Efekt ten wyjaśnialiśmy wiążąc z ruchem elektronu moment magnetyczny

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{L}},\tag{17.1}$$

gdzie $\mu_B = e\hbar/2\mu_e$ – magneton Bohra. Niekiedy jednak występuje tzw. "anomalny" efekt Zeemana, w którym linia widmowa ulega rozszczepieniu na parzystą liczbę składowych. Orbitalna liczba kwantowa l jest całkowita, magnetyczna liczba kwantowa m przyjmuje więc (2l + 1) wartości – ilość nieparzystą. To wyjaśnia normalny efekt Zeemana. Zjawisko to ma miejsce dla atomów o parzystej liczbie atomowej Z.

Gdy natomiast Z jest nieparzyste to, po umieszczeniu atomu w zewnętrznym (stałym i jednorodnym) polu magnetycznym zachodzi efekt Zeemana dający parzystą liczbę podpoziomów. Sugeruje to istnienie połówkowych wartości momentu pędu. Ogólna teoria momentu pędu dopuszcza taką możliwość, podczas gdy dla orbitalnego momentu pędu liczba kwantowa l jest zawsze całkowita. Fakty te pozwalają domniemywać, że istnieje (w atomach i nie tylko) moment pędu połówkowy. Wymaga to jednak przyjęcia dodatkowych założeń (lub rozbudowania postulatów).

17.2 Postulaty teorii Pauliego

Wyjaśnienie omówionych faktów doświadczalnych wymaga postulatu, że elektron posiada wewnętrzny moment pędu (spin) taki, że związany z nim jest moment magnetyczny

$$\vec{\mu}_{S} = 2 \frac{\mu_{B}}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} \qquad \text{gdzie} \qquad \mu_{B} = -\frac{|e|\hbar}{2m_{e}},$$
(17.2)

bowiem elektron ma ujemny ładunek. Zwróćmy tu uwagę na dodatkowy czynnik 2, sprawiający, że spinowy moment magnetyczny jest, formalnie rzecz biorąc, dwukrotnie większy niż orbitalny. Współczynnik ten zwany współczynnikiem giromagnetycznym dla elektronu, daje się wyjaśnić dopiero na gruncie elektrodynamiki kwantowej. Istnienie spinu sprawia, że do dotychczasowych postulatów musimy dodać następne. Niezależnie od zmiennych $\vec{\mathbf{r}}$ i $\vec{\mathbf{p}}$, które nazwiemy zmiennymi orbitalnymi, musimy jeszcze mieć jakieś zmienne spinowe.

1. Wielkość fizyczna zwana spinem jest momentem pędu. Wobec tego odpowiadająca jej obserwabla ma charakter wektora $\vec{\mathbf{S}} = (S_1, S_2, S_3)$, którego składowe są operatorami hermitowskimi, tj. $S_k^{\dagger} = S_k$, a także muszą spełniać kanoniczne relacje komutacyjne

$$\left[S_k, S_m\right] = i\hbar\varepsilon_{kmn} S_n. \tag{17.3}$$

W świetle ogólnej teorii momentu pędu, stwierdzamy, że istnieją stany spinowe $|\,s,m_s\,\rangle$ spełniające równania własne

$$\vec{\mathbf{S}}^2 | s, m_s \rangle = \hbar^2 s(s+1) | s, m_s \rangle$$
(17.4a)

$$S_3 | s, m_s \rangle = \hbar m_s | s, m_s \rangle, \tag{17.4b}$$

gdzie wartości własne s są całkowite lub połówkowe (nie przesądzamy tego na razie), zaś m_s zmienia się co 1 od minimalnej wartości $(m_s)_{min} = -s$ do $(m_s)_{max} = s$.

- 2. Cząstka danego typu (np. elektron) ma jednoznacznie określoną liczbę kwantową s. Mówimy wtedy, że cząstka ta ma spin s. Przestrzeń stanów spinowych dla tej cząstki jest więc (2s + 1)-wymiarowa, ze względu na dopuszczalne wartości liczby m_s . Wszystkie stany spinowe cząstki odpowiadają tylko jednej wartości własnej \vec{S}^2 równej $\hbar^2 s(s + 1)$, zaś różnią się liczbą kwantową m_s . Cząstki dla których liczba s jest połówkowa nazywamy fermionami, a te dla których s jest całkowite nazywamy bozonami. Proton i neutron mają spin s = 1/2, są więc frmionami. Ich współczynniki giromagnetyczne są jednak inne. Znane cząstki elementarne są zarówno bozonami jak i fermionami.
- 3. Istnieją cząstki z s = 0, wtedy zmienne orbitalne, a więc "zwykła" funkcja falowa, wystarcza do opisu stanu cząstki bezspinowej. Dla cząstki o spinie $s \neq 0$ pojęcie funkcji falowej (określonej zmiennymi orbitalnymi) trzeba rozszerzyć. Odpowiedni ZZOK musi również zawierać operatory spinowe \vec{S}^2 oraz S_3 . Stan cząstki opisuje więc wektor stanu będący złożeniem stanu orbitalnego (funkcji falowej) i stanu spinowego.
- 4. Zmienne spinowe charakteryzujące cząstkę działają w przestrzeni spinów, a więc z definicji komutują z obserwablami działającymi w przestrzeni charakteryzowanej zmiennymi orbitalnymi

$$\left[S_k, \hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})\right] = 0, \tag{17.5}$$

dla dowolnego operatora $\hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}) = \hat{A}(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\boldsymbol{\nabla}).$

5. Elektron ma spin s = 1/2 i moment magnetyczny dany wzorem (17.2). Jest on fermionem. Na podstawie punktu 2 wnioskujemy, że przestrzeń stanów spinowych elektronu jest dwuwymiarowa.

Konsekwencją faktu, że elektron posiada spins=1/2,jest oddziaływanie spinowego momentu magnetycznego $\vec{\mu}_s$ z zewnętrznym polem magnetycznym. Odpowiedni hamiltonian ma postać

$$H_S = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{\mathbf{B}} = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{B}}.$$
(17.6)

Pełny hamiltonian elektronu oddziałującego z zewnętrznym polem elektromagnetycznym (o potencjałach $\vec{\mathbf{A}}$, ϕ) konstruujemy identycznie jak w poprzednim rozdziale. A zatem łącząc uprzednie rozważania z aktualnymi, możemy zapisać pełen hamiltonian (tzw. hamiltonian Pauliego) w postaci

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) + q\phi - 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{B}}.$$
 (17.7)

Pierwsze składniki tego hamiltonianu (jak i oznaczenia) omówiliśmy w poprzednim rozdziale i tu pozostają one niezmienione. Hamiltonian ten jest nazywany hamiltonianem Pauliego (i stanowi nierelatywistyczne przybliżenie wynikające z równania Diraca).

Dyskusja przeprowadzona w poprzednim rozdziale dla cząstki bezspinowej pozostaje w mocy, w tym sensie, że dotyczy ona pierwszych składników hamiltonianu Pauliego. Rozważając więc, na przykład, hamiltonian elektronu w atomie wodoropodobnym, który jest umieszczony w zewnętrznym, jednorodnym polu magnetycznym musimy teraz wyrażenie (16.62) uzupełnić hamiltonianem H_S . W ten sposób otrzymamy odpowiedni hamiltonian dla elektronu ze spinem

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{\mathbf{L}} + 2\vec{\mathbf{S}}), \qquad (17.8)$$

gdzie oczywiście m – masa zredukowana elektronu (układ środka masy).

Komentarze dodatkowe

Elektron uważamy za cząstkę punktową. W szkolnych podręcznikach czasami przedstawia się elektron jako cząstkę rozciągłą i tłumaczy istnienie spinu – wewnętrznego momentu pędu jako efekt wirowania. JEST TO BZDURA !! Uzasadnienie jest następujące. Załóżmy, że elektron rzeczywiście jest cząstką rozciągłą, która wiruje wokół własnej osi. Wirowanie to ma być przyczyną powstawania wewnętrznego momentu pędu – spinu. Rodzi to jednak serię problemów. Po pierwsze, cząstka rozciągła wymaga więcej niż 3 zmienne do jej pełnego opisu (np. trzy składowe położenia i trzy kąty Eulera opisujące orientację w przestrzeni). Po drugie, obroty bryły rozciągłej miałyby charakter przestrzenny. Związany z tym moment pędu powinien być opisywany całkowitymi liczbami kwantowymi. Wnioskujemy więc, że spin elektronu nie może być powiązany z obrotami przestrzennymi.

Aby się jeszcze lepiej o tym przekonać, przeprowadzimy proste oszacowanie. Załóżmy, że elektron jest małą kulką o promieniu R_e i masie m_e . Kulka taka ma (klasyczny) moment bezwładności $I_e = 2m_e R_e^2/5$. Załóżmy dalej, że kulka ta wiruje z pewną prędkością kątową ω_e tak, że ma moment pędu równy $S = I_e \omega_e$. Z drugiej strony wartość oczekiwaną S możemy przyjąć za równą $\hbar \sqrt{\frac{1}{2}(1+\frac{1}{2})} = \sqrt{3} \hbar/2$ (patrz (17.4a)). Z rozważań tych wynika oszacowanie

$$\frac{\sqrt{3}\hbar}{2} \approx \frac{2}{5} m_e R_e^2 \omega_e. \tag{17.9}$$

Prędkość liniowa (ruchu obrotowego) na równiku kulki wynosi $v = \omega_e R_e$, zatem

$$\hbar \approx \frac{4}{5\sqrt{3}} m_e R_e v \qquad \Longrightarrow \qquad v \approx \frac{5\sqrt{3}}{4} \frac{\hbar}{m_e R_e},$$
(17.10)

przy czym warto zauważyć, że im mniejszy promień R_e , tym większa prędkość v. Dla oszacowania liczbowego v weźmy $R_e = 2.82 \cdot 10^{-15} m$ (co jest tzw. klasycznym promieniem elektronu). Wartości liczbowe pozostałych stałych są znane, więc otrzymujemy

$$v \approx \frac{4}{5\sqrt{3}} \cdot \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 2.82 \cdot 10^{-15}} \approx 0.089 \cdot 10^{12} \left(\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right)$$
$$\approx \frac{8.89}{3} \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \approx 296 \cdot c. \tag{17.11}$$

Prędkość równikowa wirującego elektronu zapewniająca właściwą wartość wewnętrznego momentu pędu (tj. spinu) jest więc prawie 300 razy większa od prędkości światła. Jest to oczywista bzdura. Ponownie przekonujemy się, że spin elektronu nie może być związany z wirowaniem czegokolwiek.

Wniosek : Spin jest wielkością czysto kwantowo-mechaniczną i nie ma żadnego odpowiednika klasycznego. Możemy powiedzieć, że elektron ma spin, tak samo zresztą jak ma masę i ładunek. Innymi słowy spin elektronu jest jego własnością, w tym samym sensie co masa czy ładunek.

17.3 Macierze Pauliego i operatory spinu 1/2

Wymiar przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2}$ wynosi 2. Przestrzeń ta jest izomorficzna z przestrzenią wektorową \mathbb{C}^2 . Wobec tego dowolny wektor z tej przestrzeni można reprezentować dwuwymiarowym "'słupkiem"'. Dlatego też przyjmiemy odpowiedniość

$$|s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix},$$
(17.12a)

$$|s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}, \qquad (17.12b)$$

Oczywiście te dwa wektory tworzą bazę w dwuwymiarowej przestrzeni wektorowej (nad ciałem liczb zespolonych). Dowolny wektor z rozważanej przestrzeni można więc zapisać jako kombinację liniową

$$|\psi\rangle = \alpha_{+}|+\rangle + \alpha_{-}|-\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix}.$$
(17.13)

Wektor sprzężony do $|\psi\rangle$ to bra $\langle\psi|$ o postaci "wiersza"

$$\langle \psi | = \alpha_{+} \langle + | + \alpha_{-} \langle - | = (\alpha_{+}^{*}, \alpha_{-}^{*}).$$
 (17.14)

Iloczyn skalarny dwóch wektorów zapisujemy (zgodnie z regułami mnożenia macierzy)

$$\langle \varphi | \psi \rangle = (\beta_+^*, \beta_-^*) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \beta_+^* \alpha_+ + \beta_-^* \alpha_-.$$
(17.15)

I wreszcie, warunek normowania przyjmuje postać

 $1 = \|\psi\|^{2} = \langle \psi | \psi \rangle = |\alpha_{+}|^{2} + |\alpha_{-}|^{2}$ (17.16)

 $\mathbf{204}$

 $\mathbf{204}$

Operatory działające w rozważanej przestrzeni są macierzami 2×2 . Przestrzeń operatorów jest więc 4-wymiarowa. Jako bazę w przestrzeni operatorów można wybrać macierz jednostkową oraz trzy macierze (zwane macierzami Pauliego)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (17.17)$$

gdzie indeksację (x, y, z) stosujemy wymiennie z (1, 2, 3).

Operatorem spinu 1/2 (np. elektronu) jest wówczas

$$\vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\hbar\,\vec{\boldsymbol{\sigma}},\tag{17.18}$$

czyli więc każdej ze składowych spinu odpowiada

$$S_k = \frac{1}{2}\hbar\sigma_k, \qquad k = 1, 2, 3.$$
 (17.19)

Sprawdzimy dalej, że przy tak zadanej reprezentacji: stany spinowe przez (17.12), zaś S_k przez (17.18) i (17.19) wszystkie, powyżej wprowadzone własności operatora spinu są spełnione.

Własności macierzy Pauliego

Macierze Pauliego są w sposób jawny zadane wzorami (17.17). Wszystkie podane niżej własności można sprawdzić bezpośrednimi (i bardzo prostymi) rachunkami, dlatego też podamy je tutaj bez dowodów, czy wyprowadzeń.

Macierze Pauliego spełniają relacje komutacyjne

$$\left[\sigma_{j}, \sigma_{k}\right] = 2 i \varepsilon_{jkn} \sigma_{m},. \tag{17.20}$$

które, wraz z definicją (17.18), zapewniają spełnienie kanonicznych relacji (17.3) dla operatora spinu 1/2. Kwadraty macierzy Pauliego to macierz jednostkowa

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (17.21)

Macierze Pauliego antykomutują, to znaczy

$$\{\sigma_j, \sigma_k\} = \sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j = 2\delta_{jk}.$$
(17.22)

Macierze Pauliego są bezśladowe i unimodularne

$$\operatorname{Tr} \{\sigma_k\} = 0, \qquad \det \{\sigma_k\} = -1.$$
 (17.23)

Wartości własne wszystkich trzech macierzy Pauliego są równe ±1. Dzięki temu, dla wszystkich trzech operatorów S_k mamy

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad - \text{ wartości własne operatorów } S_k, \ (k = x, y, z).$$
 (17.24)

W zasadzie rezultat ten jest zaskakujący, możnaby się go jednak spodziewać. Wynika on stąd, że wszystkie kierunki w przestrzeni są równouprawnione. Który z nich umówimy się nazywać osią z jest właśnie kwestią umowy. Równie dobrze może pełnić tę samą rolę dowolny inny kierunek – stąd rezultat (17.24).

Macierze Pauliego są często spotykane w praktycznych zastosowaniach i mają cały szereg pożytecznych własności. Przedstawimy tu niektóre z nich.
Lemat 17.1 Iloczyn dwóch macierzy Pauliego dany jest wzorem

$$\sigma_j \,\sigma_k \,=\, \delta_{jk} \,+\, i \,\varepsilon_{jkm} \,\sigma_m. \tag{17.25}$$

Dowód. Jeśli j = k to $\delta_{jj} = 1$, zaś $\varepsilon_{jjm} = 0$ i wtedy teza wynika z (17.21). Jeżeli $j \neq k$ to $\delta_{jk} = 0$, wówczas teza wynika z dodania stronami relacji komutacyjnej (17.20) i antykomutacyjnej (17.22).

Lemat 17.2 Niech $\vec{\mathbf{A}}$ i $\vec{\mathbf{B}}$ będą dwoma wielkościami wektorowymi, które komutują z macierzami Pauliego. Zachodzi relacja

$$(\vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{\mathbf{A}})(\vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{\mathbf{B}}) = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}})$$
(17.26)

Wielkości $\vec{\mathbf{A}}$ i $\vec{\mathbf{B}}$ mogą być operatorami, które nie komutują między sobą. Ich porządek po lewej i prawej stronie równości jest utrzymany.

Dowód. W dowodzie korzystamy z relacji (17.25). Otrzymujemy więc

$$(\vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) (\vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{\mathbf{B}}) = \sigma_k A_k \sigma_m B_m = (\delta_{km} + i \varepsilon_{kmn} \sigma_n) A_k B_m = A_k B_k + i \sigma_n \varepsilon_{nkm} A_k B_m = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \sigma_n (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}})_n = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}}).$$
(17.27)

Zatem lemat jest udowodniony. \blacksquare

W wielu zagadnieniach fizycznych opis stanu układu można sprowadzić do dwuwymiarowej przestrzeni wektorowej. Wektory $|\pm\rangle$ i macierze Pauliego stanowią wówczas bardzo pożyteczne narzędzie badawcze. Podane wyżej relacje, spełniane przez macierze Pauliego są punktem wyjścia do wyprowadzenia całego szeregu innych (bardzo użytecznych) relacji. Podamy dwa przykłady wyrażeń, których dowody są umieszczone w Uzupełnieniach:

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos\beta + i\,\sigma_k\,\sin\beta \tag{17.28}$$

$$e^{i\beta\sigma_k} \sigma_j e^{-i\beta\sigma_k} = \begin{cases} \sigma_j, & \text{gdy } j = k, \\ \sigma_j \cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta), & \text{gdy } j \neq k. \end{cases}$$
(17.29)

Operatory spinu 1/2

Na podstawie definicji (17.18) i postaci macierzy Pauliego (17.17) piszemy

$$\vec{\mathbf{S}} = \left(\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1\\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\\ i & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right).$$
(17.30)

Na mocy własności (17.21) otrzymujemy dalej

$$\vec{\mathbf{S}}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 \right) = \frac{3}{4} \hbar^2 \left(\begin{array}{cc} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{array} \right).$$
(17.31)

Zbadajmy działanie operatora $\vec{\mathbf{S}}^2$ na stany $|\pm\rangle$. Dostajemy

$$\vec{\mathbf{S}}^{2}|+\rangle = \frac{3}{4}\hbar^{2}\begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^{2}\begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}$$
$$= \frac{3}{4}\hbar^{2}|+\rangle = \frac{\hbar^{2}}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|+\rangle, \qquad (17.32)$$

i analogicznie

$$\vec{\mathbf{S}}^2|-\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2}+1\right)|+\rangle, \qquad (17.33)$$

Widzimy więc, że stany $|\pm\rangle$ są rzeczywiście stanami własnymi operatora $\vec{\mathbf{S}}^2$ i odpowiadają liczbie kwantowej $s = \frac{1}{2}$. Jest to oczywiście zgodne z relacją (17.4a) wynikającą z postulatów Pauliego. Co więcej, w oczywisty sposób mamy

$$S_{z}|+\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}|+\rangle,$$

$$S_{z}|-\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}|-\rangle,$$
(17.34)

czyli (zgodnie z warunkiem (17.4b)) stany $|\pm\rangle$ odpowiadają liczbom kwantowym $m_s = \pm \frac{1}{2}$ właściwym dla $s = \frac{1}{2}$, tak jak to wynika z ogólnej teorii momentu pędu. Często mówi się, że stan $|+\rangle$ to "spin w górę", zaś stan $|-\rangle$ to "spin w dół"

17.4 Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie 1/2

17.4.1 Wektory stanu – spinory

Fakt, że cząstki mają spin sprawia, że musimy rozszerzyć zbiór obserwabli niezbędnych do pełnego opisu stanu cząstki. Zupełne zbiory obserwabli komutujących (ZZOK) jakimi posługiwaliśmy się do tej pory muszą zostać powiększone o operatory $\vec{\mathbf{S}}^2$ oraz S_3 . Zazwyczaj (dla cząstki danego typu) liczba kwantowa s – wartość własna $\vec{\mathbf{S}}^2$, jest ustalona. Wszystkie kety dla danej cząstki odpowiadają tej jednej wartości s, więc operator $\vec{\mathbf{S}}^2$, choć potrzebny do utworzenia ZZOK, służy tylko do ustalenia s. Operator S_3 określa liczbę kwantową m_s , która może przyjmować (2s + 1) różnych wartości. Liczbę m_s musimy uwzględnić przy opisie stanu cząstki. Przestrzeń zmiennych określających stan cząstki musi zatem "wzrosnąć", aby uwzględnić zmienne spinowe.

Nie będziemy tu prowadzić ogólnych rozważań dla dowolnego spinu (tj. dla dowolnej wartości liczby kwantowej s). Ograniczymy się do przypadku $s = \frac{1}{2}$ (elektronu). Warto jednak pamiętać, że omówione tu własności można dość łatwo uogólnić.

Cząstce o spinie $s = \frac{1}{2}$ pzypisujemy tzw. spinor dwuskładnikowy

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}}, m_{s} = +\frac{1}{2} | \psi \rangle \\ \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}}, m_{s} = -\frac{1}{2} | \psi \rangle \end{pmatrix},$$
(17.35)

gdzie $|\psi_+(\vec{\mathbf{r}})^2|$ oraz $|\psi_-(\vec{\mathbf{r}})|^2$ są, odpowiednio, gęstościami prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$ ze spinem "w górę" lub "w dół". W ogólnym przypadku funkcje ψ_+ i ψ_- mogą być różne.

W wielu zastosowaniach praktycznych mamy do czynienia z sytuacją prostszą, a mianowicie taką, że spinor (17.35) możemy zapisać w postaci (w reprezentacji położeniowej)

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}.$$
(17.36)

Mówimy wtedy, że zmienne orbitalne i spinowe rozdzielają się (faktoryzują). W tym przypadku $|\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2$ jest (jak zwykle) gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu

 $\vec{\mathbf{r}}$, zaś $|\alpha_+|^2$ i $|\alpha_-|^2$ to, odpowiednio, prawdopodobieństwa spinu cząstki w stanie "w górę" lub "w dół". Interpretacja taka narzuca więc konieczność oddzielnego unormowania

$$\|\psi\|^{2} = \langle \psi | \psi \rangle = \int d^{3}r \ |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^{2} = 1, \qquad (17.37a)$$

$$\alpha_{+}|^{2} + |\alpha_{-}|^{2} = 1.$$
(17.37b)

Iloczyn skalarny dwóch spinorów typu (17.36) obliczamy w dość oczywisty sposób – wynikający z rozdzielenia zmiennych oraz z reguł sprzężenia hermitowskiego

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int d^3 r \; \Phi^{\dagger}(\vec{\mathbf{r}}) \; \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3 r \; \phi^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \left(\beta^*_+, \; \beta^*_-\right) \; \psi(\vec{\mathbf{r}}) \left(\begin{array}{c} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{array}\right)$$
$$= \int d^3 r \; \phi^*(\vec{\mathbf{r}}) \; \psi(\vec{\mathbf{r}}) \; \left[\beta^*_+\alpha_+ \; + \; \beta^*_-\alpha_-\right]$$
$$= \langle \phi | \psi \rangle \left[\beta^*_+\alpha_+ \; + \; \beta^*_-\alpha_-\right].$$
(17.38)

Zestawiając tę definicję z warunkami (17.37) stwierdzamy, że spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ jest unormowany

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle [|\alpha_{+}|^{2} + |\alpha_{-}|^{2}] = 1, \qquad (17.39)$$

czego zresztą należało się spodziewać, a zgodnie z (17.37) ka każda część spinora (17.36) jest unormowana oddzielnie.

17.4.2 Operatory i ich działanie na spinory

Dalej pozostajemy przy naszej uproszczonej sytuacji, gdy spinor Ψ ma postać (17.36).

Przestrzeń zmiennych opisujących cząstkę (elektron) o spinie $\frac{1}{2}$ została rozszerzona. Zamiast "zwykłej" funkcji falowej mamy dwuwymiarowy spinor postaci (17.36). W związku z tym musimy też rozszerzyć koncepcję operatora. Operator działający na spinor złożony jest z części orbitalnej i części spinowej. Niech \hat{A} oznacza operator orbitalny (w reprezentacji położeniowej). Niech \hat{S} będzie operatorem spinowym, który dla cząstki o spinie $s = \frac{1}{2}$ jest reprezentowany przez hermitowską macierz 2 × 2, której współczynniki S_{jk} , (j, k = 1,)2, są liczbami zespolonymi. Złożenie tych dwóch operatorów zapiszemy jako $(\hat{A} \otimes \hat{S})$, czyli jako tak zwany iloczyn tensorowy operatorów. Działanie tego operatora na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ zdefiniujemy następująco

$$(\hat{A} \otimes \hat{S}) \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = (\hat{A} \otimes \hat{S}) \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix}$$

$$= (\hat{A}\psi(\vec{\mathbf{r}})) \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \alpha_{+} + \mathcal{S}_{12} \alpha_{-} \\ \mathcal{S}_{21} \alpha_{+} + \mathcal{S}_{22} \alpha_{-} \end{pmatrix}.$$

$$(17.40)$$

Zapis poprzez iloczyn tensorowy może wydawać się nieco mylący, ale to tylko zapis. W wielu wypadkach pomija się znak \otimes , lecz sens formuł pozostaje bez zmian. W efekcie część orbitalna \hat{A} operatora $\hat{A} \otimes \hat{S}$ działa tylko na $\psi(\vec{\mathbf{r}}) -$ część orbitalną spinora. Część spinowa opertora działa tylko na część spinową spinora zgodnie z regułami mnożenia macierzy. W szczególności, gdy na spinor działa jedynie opertor orbitalny to piszemy

$$\hat{A} \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix} = (\hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}}) \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix}$$
$$= (\hat{A} \psi(\vec{\mathbf{r}})) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix}.$$
(17.41)

 $\mathbf{208}$

$$\hat{\mathcal{S}} \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \hat{\mathcal{S}} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix} = (\hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathcal{S}}) \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_{+} \\ \alpha_{-} \end{pmatrix}$$
$$= \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \alpha_{+} + \mathcal{S}_{12} \alpha_{-} \\ \mathcal{S}_{21} \alpha_{+} + \mathcal{S}_{22} \alpha_{-} \end{pmatrix}.$$
(17.42)

Powyższe wzory są dość ogólne dlatego też podamy prosty przykład. Rozważymy spinory typu (17.36),

Przykład. Złożenie operatorów orbitalnego i spinowego

W reprezentacji położeniowej z-owa składowa operatora momentu pędu to $L_z = -i\hbar\partial/\partial\varphi$ (współrzędne sferyczne). Wobec tego dla spinora postaci (17.36) dostajemy

$$L_z S_z \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = (L_z \otimes S_z) \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}.$$
(17.43)

Operator $S_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_z$, a więc odpowiada mu macierz

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{17.44}$$

Biorąc powyższą macierz i stosując regułę (17.40) otrzymujemy dalej

$$L_z S_z \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \left(-i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial \varphi}\right) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ -\alpha_- \end{pmatrix}.$$
(17.45)

Relację tę możemy zapisać w formie macierzowej

$$L_z S_z \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) & 0\\ 0 & \frac{i\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \alpha_+\\ \psi(\vec{\mathbf{r}}) \alpha_- \end{pmatrix},$$
(17.46)

Macierz o współczynnikach operatorowych występującą w powyższym wyrażeniu możemy więc utożsamić z operatorem $(L_z \otimes S_z))$ działającym na przestrzeni

17.4.3 Obliczanie prawdopodobieństw i wartości oczekiwanych

Nadal rozważamy spinory postaci (17.36) unormowane zgodnie z relacjami (17.37) lub (17.39).

Wartość oczekiwaną obserwabli reprezentowanej przez operator $(A \otimes S)$ (zgodnie z notacją wprowadzoną powyżej) obliczamy w reprezentacji położeniowej w następujący sposób.

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{S}) | \Psi \rangle = \int d^3 r \ \Psi^{\dagger}(\vec{\mathbf{r}}) (\hat{A} \otimes \hat{S}) \Psi(\vec{\mathbf{r}}).$$
(17.47)

Stosując więc reguły sprzężenia hermitowskiego oraz wyrażenie (17.40) otrzymujemy

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{S}) | \Psi \rangle =$$

$$= \int d^{3}r(\alpha_{+}^{*}, \alpha_{-}^{*})\psi^{*}(\vec{\mathbf{r}})[\hat{A}\psi(\vec{\mathbf{r}})] \begin{pmatrix} S_{11}\alpha_{+} + S_{12}\alpha_{-} \\ S_{21}\alpha_{+} + S_{22}\alpha_{-} \end{pmatrix}$$

$$= (\alpha_{+}^{*}, \alpha_{-}^{*}) \begin{pmatrix} S_{11}\alpha_{+} + S_{12}\alpha_{-} \\ S_{21}\alpha_{+} + S_{22}\alpha_{-} \end{pmatrix} \int d^{3}r \ \psi^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \hat{A}\psi(\vec{\mathbf{r}})$$

$$= [\alpha_{+}^{*}(S_{11}\alpha_{+} + S_{12}\alpha_{-}) + \alpha_{-}^{*}(S_{21}\alpha_{+} + S_{22}\alpha_{-})]$$

$$\times \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

$$(17.48)$$

Człon w nawiasie kwadratowym możemy zapisać jako $\langle \chi_s | \hat{S} | \chi_s \rangle$ gdzie $| \chi_s \rangle$ jest spinorem

$$|\chi_s\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+\\ \alpha_- \end{pmatrix}, \tag{17.49}$$

zaś $\hat{\mathcal{S}}$ jest reprezentowane przez (hermitowską) macier
z $2\times 2.$ Stwierdzamy więc, że dla stanu opisanego spinorem

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle | \chi_s \rangle, \qquad (17.50)$$

wartość oczekiwaną obserwabli $(\hat{A} \otimes \hat{S})$ zapisujemy w postaci

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{S}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \chi_s | \hat{S} | \chi_s \rangle.$$
(17.51)

Ze wzoru tego w szczególności widzimy, że przy obliczaniu wartości oczekiwanej obserwabli spinowej

$$\langle \Psi | (\hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathcal{S}}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle = \langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle, \qquad (17.52)$$

bowiem część spinowa jest unormowana oddzielenie (patrz (17.37b). Natomiast dla obserwabli orbitalnej mamy

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \chi_s | \chi_s \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \qquad (17.53)$$

gdyż zgodnie z (17.37a) część spinowa jest też unormowana.

Rozdział 18

Dodawanie momentów pędu

18.1 Całkowity moment pędu

18.1.1 Przypomnienie z mechaniki klasycznej

W mechanice klasycznej, gdy rozpatrujemy układ cząstek oddziałujących (przy czym zakładamy, że oddziaływanie spełnia III-cią zasadę dynamiki) pokazuje się, że momenty pędu poszczególnych cząstek mogą ulegać zmianom, jednak całkowity moment pędu takiego układu

$$\vec{\mathcal{L}} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mathcal{L}}_i = const., \qquad (18.1)$$

jest wielkością zachowaną. Podobna sytuacja ma miejsce w mechanice kwantowej.

18.1.2 Przykład kwantowo-mechaniczny

Rozważmy dwie cząstki (numerowane przez indeksy 1 i 2) poruszające się w polu centralnym (wspólnym dla obu cząstek). Załóżmy, że cząstki te nie oddziałują ze sobą, zatem każda oddzielnie ma hamiltonian (dla k = 1, 2)

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(r_k), \qquad (18.2)$$

za
ś ∇_k^2 to laplasjan względem współrzędnych k-tej cząstki. Składowe momentu p
ędu każdej z cząstek spełniają kanoniczne relacje komutacyjne

$$\begin{bmatrix} L_i^{(j)}, H_k \end{bmatrix} = 0, \qquad i = 1, 2, 3; \qquad j, k = 1, 2.$$
 (18.3)

Przypadek j = k dyskutowaliśmy już uprzednio (cząstka w polu centralnym), zaś dla $j \neq k$ relacja ta jest odzwierciedleniem faktu, że różne cząstki mają różne współrzędne. Oczywiście więc moment pędu każdej z cząstek komutuje z sumą hamiltonianów. Wnioskujemy stąd, że sumaryczny moment pędu komutuje z hamiltonianami (ich sumą), a więc jest stałą ruchu (tak jak w mechanice klasycznej).

Jeżeli jednak cząstki oddziałują ze sobą, to sytuacja nie jest już tak prosta. Załóżmy, że energia potencjalna oddziaływania cząstek zależy jedynie od odległości między nimi: $\phi(|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|) = \phi(r_{12})$, a więc hamiltonian to

$$H = H_1 + H_2 + \phi(r_{12}). \tag{18.4}$$

Zbadamy teraz moment pędu jednej z cząstek, np. wybierzemy składow
ą $L_z^{(1)}.$ Obliczamy komutator z hamiltonianem całkowitym. Otrzy
mujemy

$$[L_z^{(1)}, H] = [L_z^{(1)}, H_1] + [L_z^{(1)}, H_2] + [L_z^{(1)}, \phi(r_{12})].$$
(18.5)

W myśl poprzednich uwag, dwa pierwsze komutatory znikają. Pozostaje ostatni komutator, który zapisujemy w reprezentacji położeniowej

$$\left[L_z^{(1)}, H \right] = -i\hbar \left[\left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right), \phi(r_{12}) \right].$$
(18.6)

Obliczając komutator, pamiętamy, że jest to operator działający na pewną (dowolną) funkcję falową $\psi,$ a zatem wykonując różniczkowania dostajemy

$$\begin{bmatrix} L_{z}^{(1)}, H \end{bmatrix} \psi = -i\hbar \left(x_{1} \frac{\partial}{\partial y_{1}} - y_{1} \frac{\partial}{\partial x_{1}} \right) \phi \psi + i\hbar \phi \left(x_{1} \frac{\partial}{\partial y_{1}} - y_{1} \frac{\partial}{\partial x_{1}} \right) \psi = -i\hbar \left(x_{1}\psi \frac{\partial \phi}{\partial y_{1}} - y_{1}\psi \frac{\partial \phi}{\partial x_{1}} \right).$$
(18.7)

Na mocy dowolności funkcji falowej $\psi,$ mamy więc

$$\left[L_{z}^{(1)}, H\right] = -i\hbar \left(x_{1} \frac{\partial \phi}{\partial y_{1}} - y_{1} \frac{\partial \phi}{\partial x_{1}}\right).$$
(18.8)

Pozostaje znaleźć pochodne energii potencjalnej ϕ

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_1} = \frac{\partial \phi(|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|)}{\partial x_1} = \frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial r_{12}} \cdot \frac{\partial |\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}{\partial x_1}
= \frac{d \phi(r_{12})}{d r_{12}} \cdot \frac{(x_1 - x_2)}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}.$$
(18.9)

W zupełnie analogiczny sposób znajdziemy

$$\frac{\partial \phi}{\partial y_1} = \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \cdot \frac{(y_1 - y_2)}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}.$$
(18.10)

Wykorzystując obie obliczone pochodne w komutatorze (18.8) dostajemy

$$\begin{bmatrix} L_{z}^{(1)}, H \end{bmatrix} = -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{x_{1}(y_{1} - y_{2}) - y_{1}(x_{1} - x_{2})}{|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}|} \right)$$
$$= -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{y_{1}x_{2} - x_{1}y_{2}}{|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}|} \right),$$
(18.11)

co na ogół jest różne od zera. W każdym bądź razie nie widać żadnych przyczyn, dla których moglibyśmy oczekiwać, że komutator ten znika. Wnioskujemy więc, że w układzie dwóch cząstek oddziałujących moment pędu jednej z nich nie jest zachowany (rozumowanie powyższe możemy powtórzyć dla pozostałych składowych). Możemy także przeprowadzić te same obliczenia, ale dla drugiej cząstki. Wówczas, przez prostą zamianę indeksów otrzymamy

$$\left[L_{z}^{(2)}, H \right] = -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{y_{2}x_{1} - x_{2}y_{1}}{|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}|} \right),$$
(18.12)

skąd wynika, że moment pędu drugiej cząstki też nie jest zachowany.

Dodajmy jednak oba uzyskane komutatory stronami

$$\left[L_{z}^{(1)} + L_{z}^{(2)}, H\right] = 0. (18.13)$$

(analogiczne relacje mamy także dla dwóch pozostałych składowych). Wobec tego, bez trudu wykażemy, że

$$\left[\vec{\mathbf{L}}_{T}^{2}, H\right] = 0, \tag{18.14}$$

gdzie $\vec{\mathbf{L}}_T = \vec{\mathbf{L}}_1 + \vec{\mathbf{L}}_2$. Oczywiście wnioskujemy, że całkowity (sumaryczny) moment pędu układu jest wielkością stałą – jest zachowany (tak samo jak w mechanice klasycznej). Wniosek ten nie jest nieoczekiwany, jeśli uświadomimy sobie, że nawiasy Poissona z mechaniki klasycznej przenoszą się na komutatory w mechanice kwantowej.

18.1.3 Oddziaływanie spin-orbita – dyskusja wstępna

Opisując uprzednio atom wodoropodobny nie uwzględnialiśmy spinu elektronu. Hamiltonian atomu (przy wszystkich niezbędnych założeniach, omawianych w poprzednich rozdziałach), był postaci

$$H_0 = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r), \tag{18.15}$$

gdzie V(r)– potencjał coulombowski. W rozwiązaniu zagadnienia własnego korzystaliśmy z faktu, że

$$[L_k, H] = 0, \qquad [\vec{\mathbf{L}}^2, H] = 0, \qquad (18.16)$$

skąd oczywiście wynika, że orbitalny moment pędu jest stałą ruchu. Ponadto, operator momentu pędu ma własności komutacyjne

$$[L_k, \vec{\mathbf{L}}^2] = 0. (18.17)$$

Ze względu na wypisane reguły komutacyjne, operatory H_0 , $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 tworzyły ZZOK, dla którego szukaliśmy funkcji i wartości własnych.

Jeżeli jednak uwzględnimy spin elektronu, to musimy ZZOK uzupełnić operatorami $\vec{\mathbf{S}}^2$ i S_3 (ten pierwszy niewiele wnosi, bo spin elektronu $s = \frac{1}{2}$, czyli jest ustalony). Oczywiście operatory spinu wchodzą do ZZOK, komutują bowiem ze wszystkimi operatorami zależnymi od zmiennych orbitalnych. Spin jest więc także stałą ruchu.

W dalszej części wykładu pokażemy, że w bardziej realistycznym modelu atomu należy uwzględnić tak zwane oddziaływanie spin-orbita, które sprawia, że hamiltonian atomu trzeba uzupełnić za pomocą wyrażenia

$$H_{SO} = \xi(r) \, \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}},\tag{18.18}$$

gdzie $\xi(r)$ jest funkcją odległości elektronu od centrum siły coulombowskiej (w praktyce od jądra). Naturę fizyczną tego oddziaływania i postać funkcji $\xi(r)$ omówimy później. Zbadajmy teraz bardziej formalne konsekwencje pojawienia się dodatkowego członu w hamiltonianie. Mamy więc teraz hamiltonian postaci

$$H = H_0 + H_{SO}.$$
 (18.19)

Rozważmy składową orbitalnego momentu pędu i jej komutator z nowym hamiltonianem

$$L_k, H] = [L_k, H_0 + H_{SO}] = [L_k, H_{SO}],$$
 (18.20)

bowiem komutator z H_0 znika. Idąc dalej, mamy

$$[L_k, H] = [L_k, \xi(r) L_p S_p] = \xi(r) S_p [L_k, L_p], \qquad (18.21)$$

bo funkcja $\xi(r)$ nie zależy od kątów, a spin
 nie zależy od zmiennych orbitalnych. Na mocy kanonicznych relacji komutacyjnych otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} L_k, H \end{bmatrix} = \xi(r) S_p \, i\hbar \, \varepsilon_{kps} \, L_s = i\hbar \, \xi(r) \, \varepsilon_{kps} \, S_p L_s = i\hbar \, \xi(r) \, \left(\vec{\mathbf{S}} \times \vec{\mathbf{L}} \right)_k.$$
(18.22)

Powtarzając bardzo podobne obliczenia, dla składowych spinu dostaniemy

$$\begin{bmatrix} S_k, H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_k, H_{SO} \end{bmatrix} = \xi(r) L_p \begin{bmatrix} S_k, S_p \end{bmatrix} = \xi(r) L_p \, i\hbar \, \varepsilon_{kps} \, S_s$$
$$= i\hbar \, \xi(r) \, \varepsilon_{kps} \, L_p S_s = i\hbar \, \xi(r) \, \left(\vec{\mathbf{L}} \times \vec{\mathbf{S}}\right)_k.$$
(18.23)

Zwróćmy uwagę, że choć operatory L_p i S_q komutują, to jednak nie wolno (bez zmiany znaku) zamienić kolejności indeksów w tensorze ε_{ijk} (iloczyn wektorowy zmienia znak przy zamianie kolejności jego czynników). Oba powyższe komutatory nie znikają. A zatem w układzie (atomie), w którym występuje oddziaływanie spin-orbita, ani $\vec{\mathbf{L}}$ ani $\vec{\mathbf{S}}$ nie są stałymi ruchu, nie są zachowywane. Ponieważ operatory L_3 i S_3 nie komutują z hamiltonianem (18.19) więc przestają być dobrymi kandydatami do konstrukcji ZZOK.

Dodajmy jednak komutatory (18.22) i (18.23) stronami

$$\left[L_k + S_k, H\right] = i\hbar \xi(r) \left[\left(\vec{\mathbf{L}} \times \vec{\mathbf{S}}\right)_k + \left(\vec{\mathbf{S}} \times \vec{\mathbf{L}}\right)_k\right] = 0.$$
(18.24)

co wynika z komutacji $\vec{\mathbf{L}}$ i $\vec{\mathbf{S}}$, oraz z antysymetrii iloczynu wektorowego. Oczywiście więc sumaryczny (całkowity) moment pędu cząstki o spinie $\vec{\mathbf{S}}$ i orbitalnym momencie pędu $\vec{\mathbf{L}}$, zdefiniowany jako suma

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}},\tag{18.25}$$

jest stałą ruchu, bowiem z (18.24) wynika oczywiście

$$\left[J_k, H\right] = 0. \tag{18.26}$$

Co więcej, w zupełnie analogiczny sposób obliczymy komutator

$$\begin{bmatrix} \vec{J}^2, H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_k J_k, H \end{bmatrix} = J_k \begin{bmatrix} J_k, H \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} J_k, H \end{bmatrix} J_k$$
$$= J_k \begin{bmatrix} L_k + S_k, H \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} L_k + S_k, H \end{bmatrix} J_k = 0.$$
(18.27)

Z naszej dyskusji wynika, że L_3 i S_3 nie mogą wchodzić do ZZOK odpowiadającego hamiltonianowi $H = H_0 + H_{SO}$. Z drugiej strony, na mocy relacji komutacyjnych (18.25) i (18.27) widzimy, że kandydatami do nowego ZZOK będą operatory $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 . Aby jednak omówić ZZOK właściwy dla atomu, w którym występuje oddziaływanie spin–orbita, musimy najpierw zbadać naturę i własności operatora $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$.

18.2 Dodawanie dwóch momentów pędu

18.2.1 Dyskusja i wprowadzenie

Z obu powyższych przykładów wynika konieczność kwantowo-mechanicznego dodawania dwóch momentów pędu i to niezależnie od ich natury orbitalnej czy spinowej. Operatory można dodawać (choć trzeba przy tym uważać, w jakich przestrzeniach one działają). Jak jednak wyglądają wartości i wektory własne operatora będącego sumą, jakie są dopuszczalne zakresy ich zmienności. Na pytania tego typu postaramy się teraz odpowiedzieć.

Rozważać będziemy sytuację ogólną i badać

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{j}}_1 + \vec{\mathbf{j}}_2, \tag{18.28}$$

gdzie \vec{j}_1 i \vec{j}_2 są operatorami momentu pędu (dowolnej natury fizycznej) posiadającymi wszelkie własności typowe dla momentu pędu. Składowe $j_k^{(1)}$ pierwszego moment pędu \vec{j}_1 spełniają kanoniczne relacje komutacyjne

$$[j_k^{(1)}, j_p^{(1)}] = i\hbar \varepsilon_{kpq} j_q^{(1)}, \qquad k, p, q = 1, 2, 3.$$
(18.29)

Operator ten ma ortonormalne stany własne $|j_1 m_1\rangle$, takie że

$$\vec{\mathbf{j}}_{1}^{2} | j_{1} m_{1} \rangle = \hbar^{2} j_{1} (j_{1} + 1) | j_{1} m_{1} \rangle, \qquad (18.30a)$$

$$j_{3}^{(1)} | j_{1} m_{1} \rangle = \hbar m_{1} | j_{1} m_{1} \rangle.$$
(18.30b)

Liczba kwantowa $j_1 > 0$ (przypadek $j_1 = 0$ jest) przyjmuje wartości całkowite lub połówkowe. Liczba kwantowa m_1 przyjmuje wartości od $-j_1$ do $+j_1$, zmieniając się co 1. Dla ustalonej liczby kwantowej j_1

- mamy $(2j_1 + 1)$ stanów różniących się liczbami kwantowymi m_1 ;
- operator \vec{j}_1 działa w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_1)$, które mają wymiar dim $\mathcal{E}(j_1) = 2j_1 + 1$;
- operator \mathbf{j}_1 (ani też żadna z jego funkcji) nie wyprowadza wektorów stanu poza podprzestrzeń $\mathcal{E}(j_1)$.

Zupełnie analogiczne relacje obowiązują i dla drugiego momentu pędu. Dla porządku wypiszemy je. A więc mamy relację komutacyjną

$$[j_k^{(2)}, j_p^{(2)}] = i\hbar \varepsilon_{kpq} j_q^{(2)}, \qquad k, p, q = 1, 2, 3.$$
(18.31)

Ortonormalne stany $|j_2 m_2\rangle$, spełniają zagadnienia własne

$$\mathbf{j}_{2}^{2} | j_{2} m_{2} \rangle = \hbar^{2} j_{2} (j_{2} + 1) | j_{2} m_{2} \rangle, \qquad (18.32a)$$

$$j_{3}^{(2)} | j_{2} m_{2} \rangle = \hbar m_{2} | j_{2} m_{2} \rangle.$$
(18.32b)

Liczba kwantowa j_2 jest nieujemna i całkowita lub połówkowa. Natomiast druga liczba kwantowa $m_2 = -j_2, \ldots, +j_2$ zmienia się co 1. Dla ustalonego j_2 mamy $(2j_2 + 1)$ stanów o różnych liczbach kwantowych m_2 , operator \vec{j}_2 działa w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_2)$ o wymiarze $(2j_1 + 1)$ i nie wyprowadza z niej wektorów stanu.

Przypomnijmy jeszcze, że w teorii operatorów momentu pędu wprowadziliśmy operatory podnoszące i obniżające $j_{\pm}^{(k)} = j_1^{(k)} \pm i j_2^{(k)}$, (k = 1, 2). Operatory te działając w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_k)$ na stany $|j_k m_k\rangle$ podnoszą lub obniżają liczbę m_k :

$$\begin{aligned}
j_{\pm}^{(1)} | j_1 m_1 \rangle &= \hbar \sqrt{j_1 (j_1 + 1) - m_1 (m_1 \pm 1)} | j_1 m_1 \pm 1 \rangle \\
&= \hbar \sqrt{(j_1 \mp m_1) (j_1 \pm m_1 + 1)} | j_1 m_1 \pm 1 \rangle,
\end{aligned} \tag{18.33a}$$

$$j_{\pm}^{(2)} | j_2 m_2 \rangle = \hbar \sqrt{j_2 (j_2 + 1) - m_2 (m_2 \pm 1)} | j_2 m_2 \pm 1 \rangle$$

= $\hbar \sqrt{(j_2 \mp m_2) (j_2 \pm m_2 + 1)} | j_1 m_1 \pm 1 \rangle.$ (18.33b)

Zwróćmy także uwagę, że operatory \vec{j}_1 i \vec{j}_2 są niezależne. Działają w różnych podprzestrzeniach, więc

$$[\vec{\mathbf{j}}_1, \vec{\mathbf{j}}_2] = 0,$$
 lub równoważnie $[j_k^{(1)}, j_p^{(2)}] = 0.$ (18.34)

Celem naszym jest zbadanie operatora $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{j}}_1 + \vec{\mathbf{j}}_2$ (18.28). Operatorowi temu odpowiada przestrzeń $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -wymiarowa, bo dla każdego wektora z $\mathcal{E}(j_1)$ (a jest ich $2j_1 + 1$)) mamy $(2j_2 + 1)$ wektorów z $\mathcal{E}(j_2)$, i na odwrót. Chcemy poszukać odpowiedzi na kilka pytań:

- Jakie są najważniejsze własności operatora $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{j}}_1 + \vec{\mathbf{j}}_2$?
- Jakie ma on wartości własne?
- Jak skonstruować bazę w przestrzeni $\mathcal{E}(J)$, która jest $(2j_1+1)(2j_2+1)$ -wymiarowa?

18.2.2 Podstawowe własności operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$

Przede wszystkim badamy relację komutacyjną dla składowych operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$.

$$\begin{bmatrix} J_k, J_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j_k^{(1)} + j_k^{(2)}, j_p^{(1)} + j_p^{(2)} \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} j_k^{(1)}, j_p^{(1)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} j_k^{(1)}, j_p^{(2)} \end{bmatrix}$$
$$+ \begin{bmatrix} j_k^{(2)}, j_p^{(1)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} j_k^{(2)}, j_p^{(2)} \end{bmatrix}.$$
(18.35)

Drugi i trzeci komutator znikają, bowiem oba dodawane momenty pędu są z założenia niezależne (18.34). Pierwszy i czwarty wynikają z kanonicznych relacji komutacyjnych (18.29) i (18.31), otrzymujemy więc

$$[J_k, J_p] = i\hbar\varepsilon_{kpr}j_r^{(1)} + i\hbar\varepsilon_{kpr}j_r^{(2)} = i\hbar\varepsilon_{kpr}J_r.$$
(18.36)

Operator $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{j}}_1 + \vec{\mathbf{j}}_2$ spełnia więc kanoniczne relacje komutacyjne właściwe dla momentu pędu. Możemy więc go nazwać operatorem całkowitego (sumarycznego) momentu pędu. Na mocy ogólnej teorii wnioskujemy, że istnieją stany $|JM\rangle$ o własności

$$\langle JM | J'M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \tag{18.37}$$

a więc ortonormalne, które ponadto spełniają równania własne

$$\vec{\mathbf{J}}^2 | JM \rangle = \hbar^2 J(J+1) | JM \rangle, \qquad (18.38a)$$

$$J_3 | JM \rangle = \hbar M | JM \rangle, \tag{18.38b}$$

gdzie $M = -J, -J + 1, \ldots, J - 1, J$. Możemy także i tutaj wprowadzić operatory podnoszący i obniżający $J_{\pm} = J_1 \pm i J_2$:

$$J_{\pm} | JM \rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)} | JM \pm 1 \rangle$$
(18.39)

O liczbie kwantowej J wiemy, że jest nieujemna i całkowita lub połówkowa. W celu jej wyznaczenia rozumujemy w sposób następujący. Operatory $\vec{\mathbf{j}}_1$ i $\vec{\mathbf{j}}_2$ (dla ustalonych liczb j_1 i j_2) działają w podprzestrzeni stanów $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ rozpiętej przez wektory $|j_1 m_2\rangle|j_2 m_2\rangle$ i mającej wymiar równy $(2j_1+1)(2j_2+1)$. W tej samej podprzestrzeni działa także operator $\vec{\mathbf{J}}$, który, jako funkcja $\vec{\mathbf{j}}_1$ i $\vec{\mathbf{j}}_2$, nie wyprowadza wektorów poza tę podprzestrzeń. Wobec tego operator $\vec{\mathbf{J}}$ dzieli tę podprzestrzeń na bloki o określonych liczbach J, przy czym każdy blok jest (2J+1)-wymiarowy (bo tyle jest liczb M dla danego J). Powyższe stwierdzenia możemy sformułować inaczej. Stany własne operatorów $\vec{\mathbf{j}}_1$ i $\vec{\mathbf{j}}_2$, dla danych (ustalonych) wartości liczb j_1 i j_2 tworzą

$$\{ |j_1 m_1\rangle | j_2 m_2\rangle \} - \text{baza w } \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2).$$
(18.40)

Baza ta ma wymiar $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Stany własne operatora $\vec{\mathbf{J}}$ tworzą natomiast bazę

$$\{ | JM \rangle \} - \begin{cases} \text{pewna liczba bloków, każdy} \\ \text{o wymiarze} (2J+1) \end{cases}$$
(18.41)

Ponieważ mówimy o tej samej podprzestrzeni (w której działają różne operatory) więc obie bazy muszą być równoliczne. Wnioskujemy, że liczba J musi się zmieniać od pewnego J_{min} do J_{max} , w ten sposób aby

$$\sum_{J_{min}}^{J_{max}} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1).$$
(18.42)

Musimy więc ustalić liczby J_{min} oraz J_{max} , a także dokładnie określić zależność między bazami (18.40) i (18.41). Zanim do tego przejdziemy zauważmy, że wektory bazy (18.40), tj.

$$J_{3}|j_{1} m_{2}\rangle|j_{2} m_{2}\rangle = (j_{3}^{(1)} + j_{3}^{(2)})|j_{1} m_{2}\rangle|j_{2} m_{2}\rangle$$

$$= \hbar (m_{1} + m_{2})|j_{1} m_{2}\rangle|j_{2} m_{2}\rangle.$$
(18.43)

Niestety jednak nie są to stany własne operatora \vec{J}^2 . Wynika to stąd, że

 $|j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle$ są stanami własnymi operatora J_3 , ponieważ

$$\vec{\mathbf{J}}^{2} = \left(\vec{\mathbf{j}}_{1} + \vec{\mathbf{j}}_{2}\right)^{2} = \vec{\mathbf{j}}_{1}^{2} + \vec{\mathbf{j}}_{2}^{2} + 2\vec{\mathbf{j}}_{1} \cdot \vec{\mathbf{j}}_{2}, \qquad (18.44)$$

gdzie iloczyn mieszany jest konsekwencją relacji (18.34). Nie wiemy, jak iloczyn $\vec{\mathbf{j}}_1 \cdot \vec{\mathbf{j}}_2$ działa na wektory $|j_1 m_2\rangle|j_2 m_2\rangle$, dlatego też nie możemy stwierdzić, czy badane są wektorami własnymi $\vec{\mathbf{J}}^2$. Do iloczynu skalarnego wchodzą wszystkie składowe, więc iloczyn ten będzie zawierać operatory podnoszące i obniżające $j_{\pm}^{(1)}$ i $j_{\pm}^{(2)}$. Oznacza to, że iloczyn skalarny $\vec{\mathbf{j}}_1 \cdot \vec{\mathbf{j}}_2$ będzie mieszać stany o liczbach $m_1, m_1 \pm 1$ oraz m_2 i $m_2 \pm 1$. A zatem widzimy, że na ogół stany $|j_1 m_2\rangle|j_2 m_2\rangle$ nie są stanami własnymi $\vec{\mathbf{J}}^2$.

18.2.3 Wartości własne (liczby kwantowe) J oraz M

Operatory $\vec{\mathbf{J}}^2$ i J_3 mają wartości własne oznaczone odpowiednio przez J i M. Ich własności wynikają z ogólnej teorii momentu pędu. Jak już mówiliśmy, problem polega na ustaleniu zakresu zmienności przede wszystkim liczby J. Jeśli to ustalimy, to z ogólnej teorii będziemy wiedzieć jakie są dopuszczalne M (dla danego J). Pomocą jest tu fakt, że stany $|j_1, m_2\rangle|j_2, m_2\rangle$ są stanami własnymi operatora J_3 . Z jednej strony mamy

$$J_3 | JM \rangle = \hbar M | JM \rangle, \tag{18.45}$$

zaś z drugiej (por. (18.43)) otrzymaliśmy

$$J_{3}|j_{1}m_{2}\rangle|j_{2}m_{2}\rangle = \hbar(m_{1}+m_{2})|j_{1}m_{2}\rangle|j_{2}m_{2}\rangle.$$
(18.46)

W naturalny sposób wnioskujemy więc, że

$$M = m_1 + m_2. (18.47)$$

Na podstawie ogólnej teorii momentu pędu wnioskujemy dalej, że $M_{max} = [m_1]_{max} + [m_2]_{max} = j_1 + j_2$. Oczywiście M_{max} musi odpowiadać J_{max} , a zatem

$$J_{max} = j_1 + j_2. (18.48)$$

Pierwszy krok naszej analizy jest gotowy. Pozostaje określić odpowiednie J_{min} . Zanim do tego przejdziemy, zauważmy, że z uzyskanego rezultatu wynikają następujące wnioski

- Jeśli j_1 i j_2 są całkowite, to J też jest całkowite;
- Jeśli j_1 i j_2 są połówkowe, to J jest całkowite;
- Jeśli j_1 jest całkowite, a j_2 połówkowe (lub odwrotnie), to J jest połówkowe.
- Możliwe wartości liczby J rozpadają się na dwie klasy (tak jak w ogólnej teorii momentu pędu). Ponieważ M zmienia się zawsze co 1, więc J zmienia się także co 1 i jest albo połówkowe albo całkowite.

W dalszych rozważaniach przydatne są dwa następujące lematy.

Lemat 18.1 Dla liczb całkowitych zachodzi relacja

$$\sum_{k=0}^{N} (2k+1) = (N+1)^2.$$
(18.49)

Trywialny dowód przez indukcję pomijamy.

Lemat 18.2 Dla liczb całkowitych zachodzi relacja

$$\sum_{N_{min}}^{N_{max}} (2k+1) = (N_{max}+1)^2 - N_{min}^2.$$
(18.50)

Dowód. W oczywisty sposób mamy

$$\sum_{N_{min}}^{N_{max}} (2k+1) = \sum_{k=0}^{N_{max}} (2k+1) - \sum_{k=0}^{N_{min}-1} (2k+1).$$
(18.51)

Dwukrotne zastosowanie poprzedniego lematu daje natych
miast tezę. \blacksquare

Wracamy teraz do poszukiwania J_{min} . Wiemy już, że $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego w warunku (18.42) stosujemy lemat (18.50) i piszemy

$$\sum_{J_{min}}^{j_1+j_2} (2J+1) = (j_1+j_2+1)^2 - J_{min}^2 = (2j_1+1)(2j_2+1).$$
(18.52)

Elementarne wymnożenie i uproszczenie prowadzi do równania

$$J_{min}^2 = j_1^2 + j_2^2 - 2j_1j_2 = (j_1 - j_2)^2.$$
(18.53)

A stąd oczywiście wynika (J_{min} nie może być ujemne)

$$J_{min} = |j_1 - j_2|, \qquad (18.54)$$

co stanowi poszukiwany rezultat. Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie dwóch ważnych wniosków.

1. Przy dodawaniu momentów pędu o ustalonych liczbach kwantowych j_1 i j_2 powstaje sumaryczny moment pędu, dla którego liczba J przyjmuje wartości

$$J = (j_1 + j_2), \quad (j_1 + j_2) - 1, \dots, \quad |j_1 - j_2|.$$
(18.55)

Liczby M są odpowiednie do J (zgodnie z ogólną teorią). Przebiegają co jeden od -J do J.

2. Jeśli liczby j_1 i j_2 są ustalone, to przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$, w której stany złożone $|j_1 m_1\rangle |j_1 m_1\rangle$ tworzą $(2j_1+1)(2j_2+1)$ -wymiarową bazę, jest podzielona na podprzestrzenie $\mathcal{E}(J)$. Każda z podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ ma wymiar równy (2J+1), zaś liczba kwantowa J zmienia się co jeden od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$.

18.2.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 i J_3

Ogólna dyskusja

Zajmiemy się teraz konstrukcją kolejnych podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$. Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (dla ustalonych j_1 i j_2) została podzielona na bloki $\mathcal{E}(J)$, gdzie liczba kwantowa J zmienia się od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego możemy napisać

$$\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) = \mathcal{E}(J = j_1 + j_2) \oplus \mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1) \oplus \\ \oplus \dots \oplus \mathcal{E}(J = |j_1 - j_2|)$$
(18.56)

Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ tworzą wektory

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \in \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2),$$
 (18.57)

które nazwiemy bazą niesprzężoną. Natomiast wektory

$$|j_1 j_2, JM\rangle \in \bigoplus_{J=J_{min}}^{J_{max}} \mathcal{E}(J),$$
(18.58)

nazwiemy bazą sprzężoną. Będziemy szukać związków pomiędzy wektorami obu baz, lecz najpierw poczyńmy pewne uwagi.

- Po lewej stronie (18.58) ustalone liczby j_1 i j_2 służą jako parametry pomocnicze (żeby pamiętać, iż składamy momenty pędu odpowiadające liczbom j_1 i j_2).
- Stany obu baz są stanami własnymi operatora J_3 (porównaj relacje (18.45)–(18.47) i ich dyskusję). Wobec tego w związkach pomiędzy bazami musi być spełniony warunek

$$M = m_1 + m_2. (18.59)$$

• Obie bazy rozpinają tę samą przestrzeni, są więc równoliczne i każda z nich zawiera po $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ wektorów. Zatem ich wymiary

$$\dim \left[\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) \right] = \dim \left[\bigoplus_{J=J_{min}}^{J_{max}} \mathcal{E}(J) \right]$$
$$= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1).$$
(18.60)

Podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$

Przypadek ten odpowiada maksymalnej wartości $J = J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego liczba M może przybierać $(2J + 1) = [2(j_1 + j_2) + 1]$ wartości, co mówi nam, że

$$\dim \mathcal{E}(J = j_1 + j_2) = 2(j_1 + j_2) + 1.$$
(18.61)

Podprzestrzeń ta zawiera wektory postaci $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M \rangle$. Maksymalna wartość $M_{max} = J_{max} = j_1 + j_2$. Ponieważ obowiązuje warunek (18.47), tj. $M = m_1 + m_2$, więc M_{max} musi odpowiadać $m_1 = j_1$ oraz $m_2 = j_2$. Wnioskujemy więc, że wektorowi bazy sprzężonej $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 \rangle$ musi odpowiadać wektor $|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 \rangle$ z bazy niesprzężonej. Napiszemy więc

$$|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 \rangle =$$

= $|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 \rangle,$ (18.62)

co także określa relację faz pomiędzy obydwoma wektorami.

Kolejne wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ odpowiadają wartościom liczby M zmniejszającej się od $M = j_1 + j_2$ co jeden. Stany te zbudujemy stosując operator obniżający (18.39), którego działanie na wektory bazy sprzężonej zapiszemy teraz jako

$$J_{-} | j_{1}j_{2}, JM \rangle = = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} | j_{1}j_{2}, JM - 1 \rangle.$$
(18.63)

Kładąc po obu stronach $J = M = j_1 + j_2$, otrzymamy

$$J_{-} | j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} \rangle =$$

= $\hbar \sqrt{2(j_{1} + j_{2})} | j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 1 \rangle.$ (18.64)

Zamieniając miejscami lewą i prawą stronę, wyrażamy J_{-} jako sumę dwóch momentów pędu: $J_{-} = j_{-}^{(1)} + j_{-}^{(2)}$, a także podstawiamy relację (18.62). Dostajemy

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 1 \rangle$$

$$= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_{1} + j_{2})}} J_{-} |j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} \rangle$$

$$= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_{1} + j_{2})}} \times \left(j_{-}^{(1)} + j_{-}^{(2)}\right) |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} \rangle.$$
(18.65)

Stosując wyrażenia (18.33) odpowiednio dla $m_1 = j_1$ w pierwszym składniku i dla $m_2 = j_2$ w drugim, obniżamy liczby kwantowe m_1 i m_2 :

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 1\rangle =$$

$$= \frac{1}{\hbar\sqrt{2(j_{1} + j_{2})}}$$

$$\times \left[\hbar\sqrt{j_{1}(j_{1} + 1) - j_{1}(j_{1} - 1)} \mid j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle$$

$$+ \hbar\sqrt{j_{2}(j_{2} + 1) - j_{2}(j_{2} - 1)} \mid j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle\right]$$

$$= \sqrt{\frac{j_{1}}{j_{1} + j_{2}}} \mid j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{j_{2}}{j_{1} + j_{2}}} \mid j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle$$
(18.66)

Nietrudno sprawdzić, że tak otrzymany wektor jest unormowany i ortogonalny do wektora poprzedniego, tj. do (18.62). Widzimy również, że wektor bazy sprzężonej z $M = j_1 + j_2 - 1$ jest kombinacją liniową dwóch wektorów bazy niesprzężonej, w których $m_1 = j_1 - 1$ i $m_2 = j_2$,oraz $m_1 = j_1$ i $m_2 = j_2 - 1$. W obu przypadkach oczywiście spełniony jest warunek $M = m_1 + m_2$.

Możemy dalej kontynuować tę procedurę i badać kolejny wektor bazy sprzężonej, należący do podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$. Wektorem takim jest wektor $|j_1j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$. Robimy to analogicznie, działając operatorem J_- na obie strony wzoru (18.66). Otrzymamy

220

wówczas

$$j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 2 \rangle =$$

$$= \begin{cases} \text{kombinacja liniowa trzech wektorów :} \\ |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 2; j_{2}, m_{2} = j_{2} \rangle \\ |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1 \rangle \\ |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 2 \rangle \end{cases}$$
(18.67)

gdzie konkretne wartości trzech współczynników kombinacji liniowej można dość prosto wyliczyć. Procedura taka jest żmudna, ale w końcu wyczerpiemy podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ konstruując wektory $|j_1j_2, J = j_1 + j_2, M\rangle$ bazy sprzężonej jako kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej.

Podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$

Kolejny blok charakteryzuje liczba J o jeden mniejsza niż J_{max} , a więc $J = j_1 + j_2 - 1$. W tym wypadku, liczba $M_{max} = j_1 + j_2 - 1$, zaś $M_{min} = -j_1 - j_2 + 1$. Wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$ jest więc o dwa mniejszy niż poprzedniej

$$\dim \mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1) = 2(j_1 + j_2) - 1.$$
(18.68)

Rozumowanie nasze biegnie podobnie jak w poprzednim przypadku. W podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$ wektorem o największej możliwej wartości liczby kwantowej M jest wektor $|j_1j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1$. Ponieważ zawsze $M = m_1 + m_2$ więc oczekujemy, że wektor ten jest kombinacją liniową dwóch wektorów bazy niesprzężonej

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 1\rangle$$

= $\alpha |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle$
+ $\beta |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle,$ (18.69)

bowiem tylko w ten sposób można wyprodukować $M = j_1 + j_2 - 1 = m_1 + m_2$. Wektor (18.69) powinien być unormowany, a zatem powinien być spełniony warunek

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. (18.70)$$

W tym miejscu musimy przypomnieć sobie, że w badanej w poprzednim punkcie podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ występuje wektor (18.66) z tą samą liczbą $M = j_1 + j_2 - 1$. Wobec tego musimy zażądać, aby wektory (18.66) i (18.69) były ortogonalne. Ponieważ wektory bazy niesprzężonej są z założenia ortonormalne, więc żądanie ortogonalności sprowadza się do warunku

$$\alpha \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} + \beta \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} = 0.$$
(18.71)

Równania (18.70) i (18.71) łatwo rozwiązujemy otrzymując $|\alpha|$ i $|\beta|$. Określają więc one liczby α i β z dokładnością do czynnika fazowego, który może być dowolny. Aby jednoznacznie określać wektory bazy sprzężonej, potrzebna jest jakaś konwencja wyboru faz (do tego problemu wrócimy dalej). Konwencja taka rzeczywiście istnieje, za jej pomocą przyjmujemy wybór: β rzeczywiste i dodatnie, wtedy z (18.71) wynika, że α jest ujemne. W ten sposób mamy

$$\alpha = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1+j_2}}, \qquad \beta = \sqrt{\frac{j_1}{j_1+j_2}}.$$
(18.72)

Wobec tego związek (18.69) przybiera postać

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 1\rangle =$$

$$= -\sqrt{\frac{j_{2}}{j_{1} + j_{2}}} |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{j_{1}}{j_{1} + j_{2}}} |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle.$$
(18.73)

Zbudowaliśmy więc pierwszy wektor (z maksymalnymi J i M) należący do podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$. Następne otrzymamy aplikując odpowiednią ilość razy operator $J_- = j_-^{(1)} + j_-^{(2)}$. Nietrudno zauważyć, że kolejny wektor $|j_1j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ powstający z wektora (18.73) przez zastosowanie J_- będzie kombinacją liniową typu wektora (18.67), z którym trzeba będzie go ortogonalizować.

Dalsze podprzestrzenie $\mathcal{E}(J)$

Niech J = J'. W podprzestrzeni $\mathcal{E}(J')$ (o wymiarze 2J' + 1) budujemy najpierw wektor z maksymalną możliwą wartością liczby M, tj. wektor

$$|j_1 j_2, J', M = J' \rangle.$$
 (18.74)

Wektor ten jest kombinacją liniową wektorów $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ (należących do bazy niesprzężonej) takich, że spełniony jest warunek $M = m_1 + m_2$. Żądanie unormowania wektora (18.74) daje pierwsze równanie wiążące współczynniki kombinacji liniowej. Co więcej, w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(J)$ takich, że J > J', występowały już wektory z liczbami M = M' = J'. Konstruowany wektor (18.74) musi być ortogonalny do wektorów zbudowanych w poprzednich krokach. Warunki ortogonalności prowadzą do dalszych równań na współczynniki kombinacji, jaką jest wektor (18.74). Wyznaczając te współczynniki (wybierając fazy według pewnej konwencji) budujemy w końcu wektor (18.74). Następnie stosujemy operator J_- i konstruujemy dalsze wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J')$. Procedura ta, choć wydaje się być koncepcyjnie prosta, jest bardzo pracochłonna.

Podsumowanie

Zamieszczona tabela zbiera wyniki naszej dyskusji. Przedstawia ona wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ dla kolejnych J zmieniających się od $J_{max} = j_1 + j_2$ do $J_{min} = |j_1 - j_2|$. Pionowe kolumny są utworzone przez wektory postaci $|j_1j_2, JM\rangle$ baz sprzężonych rozpinających podprzestrzenie $\mathcal{E}(J)$. W wektorach tych (dla zwartości zapisu) nie zostały wpisane, pełniące rolę parametrów pomocniczych, liczby j_1 i j_2 . Ponadto, liczba J występująca w każdym z wektorów jest określona "'numerem"' odpowiedniej podprzestrzeni (pierwszy wiersz tabeli). Podkreślmy, że wszystkie wektory wypisane w tabeli są wzajemnie ortonormalne.

Warto jest także popatrzeć na tę tabelę "poziomo", to jest wzdłuż jej wierszy. W pierwszym wierszu many tylko jeden wektor, który zgodnie z (18.62) jest równy

$$|j_1j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle.$$
 (18.75)

W drugim wierszu mamy wektory które są kombinacjami liniowymi (18.66) lub (18.73). Możemy więc napisać

$$\begin{cases} |j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 1 \rangle \\ |j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 1 \rangle \\ & \longleftarrow \qquad \begin{cases} |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1 \rangle \\ |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2} \rangle \end{cases} \end{cases},$$

$$(18.76)$$

$\mathcal{E}(J=j_1+j_2)$	$\mathcal{E}(J=j_1+j_2-1)$	$\mathcal{E}(J=j_1+j_2-2)$	$\mathcal{E}(J=j_1+j_2-3)$		$\mathcal{E}(J = j_1 - j_2)$
$\mid J,M=j_{1}+j_{2}$ $ angle$					
$\mid J,M=j_1+j_2-1 \rangle$	$\mid J,M=j_1+j_2-1\rangle$				
$\mid J,M=j_1+j_2-2 angle$	$\mid J,M=j_1+j_2-2 angle$	$ J,M=j_1+j_2-2\rangle$			
$\mid J,M=j_1+j_2-3 ight angle$	$\mid J,M=j_1+j_2-3$ $ angle$	$ J,M=j_1+j_2-3 angle$	$\mid J,M=j_1+j_2-3\rangle$		
				•••	
				•••	$\mid J,M=\left j_{1}-j_{2} ight $
				•••	
				•••	$\mid J, M = - j_1 - j_2 \rangle$
				•••	
$ J,M=-j_1-j_2+3\rangle$	$\mid J,M=-j_1-j_2+3 \rangle$	$ J,M=-j_1-j_2+3\rangle$	$\mid J,M=-j_1-j_2+3\rangle$		
$ J,M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	$ J,M=-j_1-j_2+2\rangle$	$\left J,M=-j_{1}-j_{2}+2\right\rangle$			
$ J,M=-j_1-j_2+1\rangle$	$\mid J,M=-j_1-j_2+1 \rangle$				
$ J,M=-j_1-j_2\rangle$					

co oznacza, że każdy wektor z lewej jest pewną kombinacją liniową dwóch wektorów z prawej.

Analogicznie możemy napisać dla trzeciego wiersza tabeli

$$\left\{\begin{array}{c}
|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2}, M = j_{1} + j_{2} - 2\rangle \\
|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 2\rangle \\
|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 2, M = j_{1} + j_{2} - 2\rangle \\
\downarrow j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 2\rangle \\
|j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle \\
|j_{1}, m_{1} = j_{1} - 2; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle
\end{array}\right\},$$
(18.77)

w którym każdy wektor po lewej jest kombinacją trzech po prawej. Możemy dalej kontynuować wypisywanie podobnych związków, aż wreszcie dojdziemy do $J = |j_1 - j_2|$ i skończymy tym samym całą procedurę.

18.3 Współczynniki Clebscha-Gordana (CG)

18.3.1 Wprowadzenie

Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (dla ustalonych j_1 i j_2) rozpiętą przez wektory bazy niesprzężonej

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle$$
 (18.78)

podzieliliśmy na bloki $\mathcal{E}(J)$ rozpięte przez wektory $|j_1j_2, JM\rangle$. Pokazaliśmy, że wektory bazy sprzężonej są kombinacjami liniowymi wektorów bazy niesprzężonej. Obie bazy są równoliczne, bo rozpinają (choć na różne sposoby) jedną i tę samą przestrzeń. Wobec tego na relację pomiędzy wektorami obu baz możemy spojrzeć inaczej. Związek między obiema bazami musi być dany przez pewną transformację unitarną (bowiem tylko taka zachowuje ortonormalność). Szukamy więc transformacji

$$|j_1m_1; j_2m_2\rangle \quad \xleftarrow{unitarnie} \quad |JM\rangle \equiv |j_1j_2, JM\rangle$$

$$(18.79)$$

przy omówionych już warunkach, jakie muszą spełniać liczby J i M. Relację (18.79) zapisujemy teraz bardziej formalnie. Transformacja unitarna pomiędzy obiema dyskutowanymi bazami ma postać

$$|j_{1}j_{2}, JM\rangle =$$

$$= \sum_{m_{1}=-j_{1}}^{j_{1}} \sum_{m_{2}=-j_{2}}^{j_{2}} |j_{1}m_{1}; j_{2}m_{2}\rangle \langle j_{1}m_{1}; j_{2}m_{2} | j_{1}j_{2}, JM\rangle$$
(18.80a)

$$= \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle, \qquad (18.80b)$$

gdzie skorzystaliśmy z relacji zupełności dla podprzestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (przy ustalonych j_1 i j_2). Współczynniki tworzące unitarną macierz przejścia od bazy niesprzężonej do sprzężonej

$$\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2, JM \rangle = C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM},$$
(18.81)

nazywamy współczynnikami Clebscha-Gordana (w skrócie CG). Podkreślmy raz jeszcze, że liczby j_1 oraz j_2 są tu ustalone (pełnią rolę parametrów). Współczynniki CG tworzą więc macierz kwadratową o wymiarach $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \times (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, bo tyle możliwych wartości

przebiegają zbiory par liczb (m_1, m_2) oraz (J, M) (co zresztą określa wymiary przestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$). Elementy tej macierzy są numerowane zarówno przez liczby m_1 i m_2 , jak i przez J i M. Ze względu na dosyć skomplikowany sposób numeracji współczynników CG, metoda ich zapisu w postaci typowej tablicy liczbowej jest kwestią umowy. Pewne przykłady omówimy w dalszych częściach wykładu. Ogólne formuły pozwalające jawnie obliczyć wartości współczynników CG są bardzo złożone. Dalszą dyskusję ograniczymy do spraw zasadniczych i nie będziemy się zajmować szczegółami teorii.

Zwróćmy uwagę, że relacje (18.80) wyrażają wektory bazy sprzężonej jako pewne kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej. Wobec tego współczynniki CG są identyczne z współczynnikami kombinacji liniowych omawianych w poprzedniej części tego rozdziału. A zatem przedstawione metody konstrukcji bazy sprzężonej można wykorzystać do znalezienia odpowiednich współczynników CG.

18.3.2 Własności współczynników CG

Przedstawimy najważniejsze własności współczynników Clebscha-Gordana (CG) (18.81). Będziemy na ogół pomijać ścisłe dowody, skupiając się raczej na intuicyjnym omówieniu i wyjaśnieniu ich własności.

A. Nierówność trójkąta

Jak wiemy, liczby j_1 i j_2 odgrywają rolę parametrów, natomiast liczba J określająca całkowity moment pędu spełnia warunek (18.55), czyli

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \tag{18.82}$$

Warunek ten nazywamy nierównością trójkąta. Współczynniki CG, których numery nie spełniają nierówności trójkąta są tożsamościowo równe zeru.

Na nierówność trójkąta można po prostu spojrzeć geometrycznie. Dowolny z boków trójkąta musi mieć długość nie mniejszą niż bezwzględna wartość różnicy długości dwóch pozostałych boków, i nie większą niż suma tych dwóch długości. Intuicyjnie wiemy, że suma dwóch wektorów tworzy trzeci bok trójkąta, w którym dwa pozostałe boki to dwa dodawane wektory.

B. Warunek na wartość liczby ${\cal M}$

Jak już dyskutowaliśmy, zarówno wektory bazy niesprzężonej jak i sprzężonej są wektorami własnymi operatora J_3 . Dlatego też dla liczby M zachodzi relacja $M = m_1 + m_2$, (por. (18.47)). Współczynniki CG muszą więc wiązać tylko te stany, które spełniają ten warunek. Innymi słowy żądamy, aby współczynniki CG miały własność

$$C_{j_1m_1,j_2m_2}^{JM} \equiv 0, \qquad \text{jeśli} \qquad m_1 + m_2 \neq M,$$
(18.83)

co oczywiście można zapisać równoważnie

$$C_{j_1m_1,j_2m_2}^{JM} \neq 0$$
, wtedy i tylko wtedy, gdy $m_1 + m_2 = M.$ (18.84)

C. Relacje ortogonalności dla współczynników CG

Współczynniki CG tworzą macierz unitarną, a więc powinny spełniać relacje ortogonalności właściwe dla macierzy tego typu. Jednak ich numeracja nie jest taka, do jakiej jesteśmy przyzwyczajeni. Dlatego też wyprowadzimy odpowiednie związki pomiędzy współczynnikami CG.

225

W naszych rozważaniach wykazaliśmy, że obie bazy są ortonormalne. Skorzystajmy więc z relacji ortonormalności dla bazy sprzężonej

$$\langle j_1 j_2, J'M' | j_1 j_2, JM \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}. \tag{18.85}$$

Wykorzystując relację zupełności dla podprzestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (przy czym liczby kwantowe j_1 i j_2 są ustalone) możemy napisać

$$\delta_{JJ'} \,\delta_{MM'} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2, J'M' \,|\, j_1 m_1; j_2 m_2 \,\rangle \langle j_1 m_1; j_2 m_2 \,|\, j_1 j_2, JM \,\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \left(C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J'M'} \right)^* C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM}$$
(18.86)

co stanowi pierwszą z poszukiwanych relacji ortogonalności dla współczynników CG. Zwróćmy tutaj uwagę, że podwójna suma (suma względem m_1 i m_2) jest w gruncie rzeczy zbyteczna. Ponieważ musi być spełniony warunek (18.83), więc na przykład $m_2 = M - m_1$. Wybierając M i sumując po m_1 w każdym nieznikającym składniku indeks m_2 jest automatycznie ustalony.

Drugą relację ortogonalności otrzymamy w podobny sposób, ale "odwracając" rozumowanie. Zaczynamy od bazy niesprzężonej, dla której mamy warunek ortonormalności

$$\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 m_1'; j_2 m_2' \rangle = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}$$
(18.87)

Relacja zupełności dla sumy podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ musi uwzględniać fakt, że liczba J zmienia się w ramach nierówności trójkąta, tj. od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego mamy teraz

$$\sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_{M=-J}^{J} |j_1 j_2, JM\rangle \langle j_1 j_2, JM| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(18.88)

Stosując (18.88) we wzorze (18.87) dostajemy

$$\delta_{m_1m'_1} \,\delta_{m_2m'_2} = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_M \langle j_1m_1; j_2m_2 \,|\, j_1j_2, JM \,\rangle \langle j_1j_2, JM \,|\, j_1m'_1; j_2m'_2 \,\rangle \\ = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_M C_{j_1m_1, j_2m_2}^{JM} \left(C_{j_1m'_1, j_2m'_2}^{JM} \right)^*,$$
(18.89)

a to jest druga relacja ortogonalności dla współczynników CG. W tym przypadku liczby m_1 i m_2 automatycznie określają $M = m_1 + m_2$, zatem suma względem M ogranicza się do jednego składnika (czyli znak sumy po M jest w gruncie rzeczy zbędny).

W obu relacjach ortogonalności występują sprzężenia zespolone współczynników CG. Pokażemy dalej, że można tak wybrać fazy, aby były one rzeczywiste, a więc "gwiazdka" oznaczająca sprzężenie zespolone jest w gruncie rzeczy zbyteczna, piszemy ją raczej dla porządku.

Współczynniki CG są (niestety) zapisywane w dość skomplikowany sposób. Formuły (18.80) wskazują jednak, że współczynniki te tworzą po prostu macierz przejścia z bazy niesprzężonej do bazy sprzężonej. Relacje ortogonalności zapewniają, że macierz przejścia jest unitarna (a nawet ortogonalna, bo współczynniki CG są rzeczywiste). Dzięki temu baza ortonormalna przechodzi w bazę ortonormalną, tak jak być powinno. Co więcej, jak zaraz pokażemy, współczynniki CG zapewniają także przejście w drugą stronę. Możemy więc napisać

$$\begin{pmatrix} \text{baza niesprężona} \\ |j_1m_1; j_2m_2 \rangle \end{pmatrix} \xleftarrow{współczynniki CG} \begin{pmatrix} \text{baza sprężona} \\ |j_1j_2; JM \rangle \end{pmatrix}$$
(18.90)

i (jeśli tylko znamy odpowiednią macierz) możemy przechodzić od jednej bazy do drugiej.

D. Przejście od bazy sprzężonej do niesprzężonej

Formuła (18.80) definiująca współczynniki CG jest transformacją unitarną pozwalającą wyrazić wektory bazy sprzężonej przez wektory bazy niesprzężonej. Poszukamy teraz transformacji odwrotnej: z bazy sprzężonej do niesprzężonej. Wymaga to odwrócenia macierzy unitarnej. Najprościej to zrobić w następujący sposób. Przypomnijmy relację (18.80)

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C^{JM}_{j_1 m_1, j_2 m_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle.$$
(18.91)

Pomnóżmy ją stronami przez współczynnik Clebscha-Gordana $(C_{j_1m'_1,j_2m'_2}^{JM})^*$, a potem przesumujmy względem liczb J oraz M zmieniających się w odpowiednich zakresach. W rezultacie dostaniemy

$$\sum_{J} \sum_{M} \left(C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM} \right)^* | j_1 j_2, JM \rangle =$$

$$= \sum_{J} \sum_{M} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \left(C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM} \right)^* C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle.$$
(18.92)

Suma względem J i M po prawej stronie odtwarza relację ortogonalności (18.89), a więc produkuje odpowiednie delty Kroneckera. A zatem mamy

$$\sum_{J} \sum_{M} \left(C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM} \right)^* | j_1 j_2, JM \rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle.$$
(18.93)

Wykonując sumowanie, opuszczamy primy i dostajemy

$$|j_1m_1; j_2m_2\rangle = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_{M=-J}^{J} \left(C_{j_1m_1, j_2m_2}^{JM} \right)^* |j_1j_2, JM\rangle.$$
(18.94)

Suma względem M jest zbyteczna, bowiem zadane po lewej m_1 i m_2 automatycznie określają nieznikające współczynniki CG, dla których $M = m_1 + m_2$. Ponieważ (czego jeszcze nie wykazaliśmy) współczynniki CG są rzeczywiste, więc również znak sprzężenia zespolonego jest niepotrzebny.

E. Relacje rekurencyjne dla współczynników CG

Do obliczeń i badania własności współczynników CG bardzo wygodne są relacje rekurencyjne, którymi teraz się zajmiemy. Weźmy teraz relację (18.80b) lub (18.91)

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C^{JM}_{j_1 m_1, j_2 m_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle.$$
(18.95)

Ponieważ $J_{\pm} = j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}$, więc na lewą stronę (18.95) możemy podziałać operatorem J_{\pm} (patrz (18.39)), a na prawą operatorem $j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}$ (por. (18.33)):

$$J_{\pm}|j_{1}j_{2}, JM\rangle = \sum_{m_{1}} \sum_{m_{2}} C^{JM}_{j_{1}m_{1}, j_{2}m_{2}} \left(j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}\right) |j_{1}m_{1}; j_{2}m_{2}\rangle.$$
(18.96)

Wobec relacji (18.33) i (18.39) mamy dalej

$$\sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} | j_1 j_2, JM \pm 1 \rangle =
= \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \left[\sqrt{j_1 (j_1 + 1) - m_1 (m_1 \pm 1)} | j_1, m_1 \pm 1; j_2, m_2 \right.
+ \sqrt{j_2 (j_2 + 1) - m_2 (m_2 \pm 1)} | j_1, m_1; j_2, m_2 \pm 1 \right].$$
(18.97)

Domykamy obie strony za pomocą bra $\langle\,j_1m_1';j_2m_2'\,|.$ Po prawej korzystamy z ortonormalności wektorów bazy niesprzężonej

$$\sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \langle j_1 m'_1; j_2 m'_2 | j_1 j_2, JM \pm 1 \rangle =
= \sum_{m_1} \sum_{m_2} C^{JM}_{j_1 m_1, j_2 m_2} \left[\sqrt{j_1 (j_1 + 1) - m_1 (m_1 \pm 1)} \delta_{m'_1, m_1 \pm 1} \delta_{m'_2 m_2} + \sqrt{j_2 (j_2 + 1) - m_2 (m_2 \pm 1)} \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2 m_2 \pm 1} \right]$$
(18.98)

Iloczyn skalarny po lewej stronie to nic innego niż współczynnik CG (por. definicja (18.81)). Wykonując uważnie sumowania dostajemy

$$\sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \quad C^{JM\pm 1}_{j_1m'_1, j_2m'_2} =
= C^{JM}_{j_1m'_1 \mp 1, j_2m_2, \sqrt{j_1(j_1+1) - (m'_1 \mp 1)m'_1}}
+ C^{JM}_{j_1m'_1, j_2m'_2 \mp 1} \sqrt{j_2(j_2+1) - (m'_2 \mp 1)m'_2}.$$
(18.99)

Powyższy związek pomiędzy różnymi współczynnikami CG jest poszukiwaną relacją rekurencyjną, która pozwala jawnie je konstruować. Dla przejrzystości zapisu wypiszmy powyższe relacje oddzielnie

$$\sqrt{J(J+1) - M(M-1)} C^{J,M-1}_{j_1m_1,j_2m_2} =
= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} C^{J,M}_{j_1m_1+1,j_2m_2}
+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} C^{J,M}_{j_1m_1,j_2m_2+1},$$
(18.100a)

$$\sqrt{J(J+1) - M(M+1)} C^{J,M+1}_{j_1m_1,j_2m_2}
= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} C^{J,M}_{j_1m_1-1,j_2m_2}
+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} C^{J,M}_{j_1m_1,j_2m_2-1}.$$
(18.100b)

F. Wybór fazy współczynników CG

Generalnie rzecz biorąc, współczynniki CG (jako współczynniki pewnych kombinacji liniowych) mogłyby być zespolone, choć oczywiście musiałyby spełniać np. relacje ortogonalności. Analizując w poprzedniej części wektory bazy sprzężonej jako kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej stwierdziliśmy, że wybór faz współczynników kombinacji jest w zasadzie dowolny. Jak się okazuje w praktycznych zastosowaniach, bardzo pożyteczne jest wybranie pewnej konwencji wyboru fazy i jej konsekwentne stosowanie. Wygodna i dość powszechnie przyjęta jest następująca konwencja:

$$C_{j_1m_1=j_1,j_2m_2=J-j_1}^{JJ} = = \langle j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = J - j_1 | j_1 j_2, JJ \rangle \in \mathbb{R}_+.$$
(18.101)

Aby zrozumieć tą konwencję, zapiszmy rozkład (18.80), w którym M=J,a więc liczbaMma (dla danego J)maksymalną wartość

$$|j_1 j_2, JJ\rangle =$$

= $\sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} C_{j_1 m_1, j_2 m_2 = J - m_1}^{JJ} |j_1 m_1; j_2, m_2 = J - m_1\rangle.$ (18.102)

Ponieważ tutaj $J = M = m_1 + m_2$ (zgodnie z warunkiem (18.84)), więc automatycznie $m_2 = J - m_1$ i jest ustalone, więc suma względem m_2 jest zbyteczna. Współczynnik, którego fazę narzuca konwencja (18.101) występuje w rozkładzie (18.102) jako ten, w którym liczba m_1 przyjmuje największą dozwoloną wartość, czyli $m_1 = j_1$. Wówczas liczba m_2 w (18.101) z konieczności wynosi $m_2 = J - j_1$. Nierówność trójkąta (18.82) wraz z relacją rekurencyjną (18.100b) zapewniają, że współczynnik wskazany w konwencji (18.101) nie może być równy zeru.

Przyjmując powyższą konwencję i stosując relacje rekurencyjne, nietrudno zorientować się, że w konsekwencji wszystkie współczynniki CG są rzeczywiste. Natomiast znaki kolejnych współczynników już mogą byś różne. Nie ma prostego sposobu określenia znaków współczynników CG.

Aby zilustrować reguły (konwencję) wyboru faz rozważmy sytuację, gdy $J = j_1 + j_2 - 1$. Dla tego J największe możliwe M to oczywiście $M = J = j_1 + j_2 - 1$. Wobec tego kombinacja liniowa (18.102) przyjmuje w tym wypadku postać

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 1\rangle =$$

$$= \sum_{m_{1} = -j_{1}}^{j_{1}} C_{j_{1}m_{1}, j_{2}m_{2} = J - m_{1}}^{J, M = J} |j_{1}, m_{1}; j_{2}, m_{2}\rangle.$$
(18.103)

Rozważmy (idąc od góry) kolejne składniki sumy względem m_1 :

- Gdy $m_1 = j_1$, to $m_2 = M m_1 = J m_1 = j_1 + j_2 1 j_1 = j_2 1$.
- Gdy $m_1 = j_1 1$, to $m_2 = M m_1 = J m_1 = j_1 + j_2 1 j_1 + 1 = j_2$.
- Gdy $m_1 = j_1 2$, to $m_2 = M m_1 = J m_1 = j_1 + j_2 1 j_1 + 2 = j_2 + 1$, co jest niemożliwe, bo m_2 jest ograniczone: $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$.

A więc suma (18.103) zawiera efektywnie tylko dwa niezerowe składniki

$$|j_{1}j_{2}, J = j_{1} + j_{2} - 1, M = j_{1} + j_{2} - 1\rangle =$$

$$= C_{j_{1},m_{1}=j_{1},j_{2}m_{2}=j_{2}-1} |j_{1}, m_{1} = j_{1}; j_{2}, m_{2} = j_{2} - 1\rangle$$

$$+ C_{j_{1},m_{1}=j_{1}-1,j_{2}m_{2}=j_{2}}^{J,M=J} |j_{1}, m_{1} = j_{1} - 1; j_{2}, m_{2} = j_{2}\rangle$$
(18.104)

Zestawiając to wyrażenie z relacją (18.69) widzimy, że możemy napisać

$$\beta = C_{j_1,m_1=j_1,j_2m_2=j_2-1}^{J,M=J}$$
(18.105a)

$$\alpha = C_{j_1,m_1=j_1-1,j_2m_2=j_2}^{J,M=J}$$
(18.105b)

gdzie oczywiście mamy $J = M = j_1 + j_2 - 1$. Konwencja wyboru faz (18.101) sprawia, że pierwszy z powyższych współczynników (tj. β) wybieramy rzeczywisty dodatni. Tak właśnie zrobiliśmy w (18.72), choć tam tego nie uzasadnialiśmy. Dlatego też, porównując (18.72) i (18.105), możemy wypisać dwa współczynniki CG dla $J = j_1 + j_2 - 1$:

$$C_{j_1,m_1=j_1,j_2m_2=j_2-1}^{J,M=J} = \sqrt{\frac{j_1}{j_1+j_2}}$$
(18.106a)

$$C_{j_1,m_1=j_1-1,j_2m_2=j_2}^{J,M=J} = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1+j_2}}$$
(18.106b)

G. Uwagi końcowe

Współczynniki CG pełnią bardzo ważną rolę w licznych zagadnieniach fizyki atomowej i molekularnej. Są one doskonale znane, ich konkretne wartości liczbowe (dla mnóstwa szczególnych przypadków), własności algebraiczne itp., są zebrane w różnorodnych tablicach i monografiach. Znane są jawne i bardzo ogólne wyrażenia dla współczynników CG, a także ich wzajemne relacje. Co więcej, możliwe jest uogólnienie polegające na tym, że można składać nie tylko dwa momenty pędu, ale także trzy i więcej.

Zagadnieniami tymi nie będziemy się tu zajmować, bowiem teoria momentu pędu mogłaby, sama z siebie, stanowić temat rocznego wykładu. Poprzestaniemy na przedstawionych informacjach i rozważymy pewne przykłady konkretnych obliczeń.

Rozdział 19

Stacjonarny rachunek zaburzeń

19.1 Istota problemu

W wielu praktycznych problemach i obliczeniach kwantowo-mechanicznych musimy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \tag{19.1}$$

lecz nie umiemy tego zrobić. Przedstawimy więc metodę przybliżoną dla przypadku, w którym hamiltonian ${\cal H}$ można zapisać w postaci

$$H = H_0 + V,$$
 (19.2)

gdzie H_0 nazwiemy hamiltonianem niezaburzonym, zaś V – zaburzeniem. Przyjmiemy ponadto następujące założenia.

Po pierwsze, zarówno H_0 jak i V nie zależą jawnie od czasu, to znaczy

$$\frac{\partial}{\partial t}H_0 = \frac{\partial}{\partial t}V = 0. \tag{19.3}$$

Sytuacją, w której pojawia się jawna zależność od czasu zajmiemy się oddzielnie, konstruując tzw. rachunek zaburzeń z czasem (zależny od czasu).

Po drugie, zakładamy że znamy (potrafimy rozwiązać) problem własny dla hamiltonianu niezaburzonego. Przyjmiemy, że H_0 ma dyskretne widmo $\{E_n^{(0)}\}$, oraz stany własne $\{|\varphi_n^i\rangle\}$, gdzie indeks *n* numeruje poziomy energetyczne, zaś indeks *i* stany zdegenerowane, tj. wszystkie różne stany, które odpowiadają jednej i tej samej energii $E_n^{(0)}$. A więc mamy

$$H_0 | \varphi_n^i \rangle = E_n^{(0)} | \varphi_n^i \rangle, \quad i = 1, 2, \dots, g_n.$$
(19.4)

Odnotujmy, że indeks n może odpowiadać jednej liczbie kwantowej numerującej stany, lub też pewnemu zbiorowi liczb kwantowych (a więc n może być tzw. multiindeksem). Podobnie indeks i, dla określonego n indeks i ma g_n różnych wartości, czyli tyle ile wynosi krotność degeneracja poziomu energetycznego $E_n^{(0)}$. Zgodnie z ogólnymi zasadami wiemy, że stany własne $\{ | \varphi_n^i \rangle \}$ posiadają niezbędne własności, tzn. tworzą bazę w rozważanej przestrzeni stanów oraz spełniają warunki ortonormalności i zupełności

$$\langle \varphi_n^i | \varphi_m^j \rangle = \delta_{ij} \,\delta_{nm}, \qquad \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i \rangle \langle \varphi_n^i | = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (19.5)

Po trzecie, przyjmiemy że elementy macierzowe V (obliczane w bazie stanów własnych H_0) są małe w porównaniu z odpowiednimi elementami dla operatora H_0 . Warunek ten uściślimy



Rys. 19.1: Energie zaburzone w funkcji parametru λ .

zresztą dalej. Innymi słowy, przyjmujemy że energie związane z oboma członami hamiltonianu spełniają oszacowanie

$$|E_{H_0}| \gg |E_V|,\tag{19.6}$$

co jeszcze doprecyzujemy. Warunek ten pozwala uzasadnić, że oddziaływanie V jest tylko małym zaburzeniem w stosunku do członu głównego, którym jest H_0 .

Powyższe założenie pozwala nam napisać

$$V = \lambda W, \tag{19.7}$$

gdzie λ jest małym, lecz dowolnym, parametrem pomocniczym. W praktyce oddziaływanie V często zawiera mały parametr. Natomiast operator W może mieć elementy macierzowe (energie – wartości oczekiwane) tego samego rzędu co hamiltonian niezaburzony H_0 .

Zapiszmy pełny hamiltonian w postaci

$$H = H(\lambda) = H_0 + \lambda W, \tag{19.8}$$

i przedyskutuj
my w skrócie jego własności. Dla hamiltonianu (19.8) możemy oczekiwać, że jego stany i wartości własne jakoś będą zależeć od parametru
 λ . Wobec tego zagadnienie własne (19.1) zapiszemy w postaci

$$H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle.$$
(19.9)

Oczywiście gdy $\lambda \to 0$ to $H(\lambda) = H_0$, a więc problem z oddziaływaniem redukuje się do problemu niezaburzonego, tzn., do równania (19.4). Wobec tego, oczekujemy, że

dla
$$\lambda \longrightarrow 0, \qquad E(\lambda) \longrightarrow E_n^{(0)}$$
 (19.10)

Schematyczny rysunek (19.1) ilustruje przykład rozważanej sytuacji. Jeśli parametr $\lambda = 0$ (brak zaburzenia) to kolejnym energiom $E_n^{(0)}$ odpowiadają niezaburzone stany własne hamiltonianu

232

 H_0 . Energie $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$ są niezdegenerowane, $E_3^{(0)}$ jest zdegenerowana trzykrotnie, zaś $E_4^{(0)}$ dwukrotnie. Zaburzenie (gdy $\lambda > 0$) zmienia wartości energii (hamiltonianem jest już $H(\lambda)$, a nie H_0), a także częściowo usuwa degenerację. Zaburzona energia $E_3^{(0)}$ ulega rozszczepieniu na trzy podpoziomy i degeneracja zostaje usunięta. Natomiast w przypadku $E_4^{(0)}$ zaburzenie degeneracji nie usuwa. Zwróćmy uwagę, że dla pewnych wartości zaburzenia może się pojawić dodatkowa degeneracja. Tak dzieje się dla $\lambda = \lambda_1$.

Tak więc problem nasz polega na znalezieniu (choćby przybliżonych) rozwiązań pełnego zagadnienia własnego (19.9) dla hamiltonianu $H(\lambda)$ na podstawie znanych rozwiązań dla hamiltonianu niezaburzonego.

Jedną z metod poszukiwania przybliżonych rozwiązań zagadnienia własnego (19.9) można zaproponować w następujący sposób. Przyjmijmy, że poszukiwane energie i stany własne można rozwinąć w szeregi względem parametru λ :

$$E(\lambda) = \varepsilon^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \cdots, \qquad (19.11a)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi^{(3)}\rangle + \cdots, \qquad (19.11b)$$

gdzie współczynniki $\varepsilon^{(k)}$ oraz $|\phi^{(k)}\rangle$ nie zależą od parametru λ . Celem poszukiwanego przybliżenia jest wyliczeniu poprawek –choćby tylko kilku wyrazów rozwinięć.

Tu jednak powstaje pewna trudność. A mianowicie nasz problem może charakteryzować się degeneracją. Jeśli $E(\lambda)$ przy $\lambda \to 0$ dąży do zdegenerowanej energii $E_n^{(0)}$, to któremu spośród stanów $|\varphi_n^i\rangle$ odpowiada stan $|\phi^{(0)}\rangle$, do którego w myśl rozwinięcia (19.11b) zbiega $|\psi(\lambda)\rangle$.

Ze względu na tę trudność rozważymy oddzielnie najpierw przypadek bez degeneracji, a potem przypadek zdegenerowany.

19.2 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego

19.2.1 Wprowadzenie

Rozważamy teraz następującą sytuację. Stan $|\varphi_n\rangle$ jest jednym ze stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu H_0 . Odpowiada on energii $E_n^{(0)}$ i jest niezdegenerowany (dlatego nie ma górnego indeksu). A zatem piszemy

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle. \tag{19.12}$$

Jak zmieni się energia $E_n^{(0)}$ oraz stan własny $|\varphi_n\rangle$ pod wpływem zaburzenia $V = \lambda W$. Szukamy rozwiązań dla pełnego zagadnienia własnego

$$[H_0 + \lambda W] |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle, \qquad (19.13)$$

takich, że dla $\lambda \to 0$ zachodzi

$$E_n(\lambda) \longrightarrow E_n^{(0)}, \qquad |\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\varphi_n\rangle.$$
 (19.14)

Tak jak to ogólnie omawialiśmy, szukamy rozwiązań równania zaburzonego (19.13) w postaci rozwinięć w szereg względem parametru λ , przy czym teraz jawnie zaznaczamy (za pomocą dolnego indeksu n), że szukamy poprawek do energii i wektora stanu określonego przez równanie własne (19.12). Analogicznie do rozwinięć (19.11) mamy teraz

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon_n^{(3)} + \cdots, \qquad (19.15a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi_n^{(3)}\rangle + \cdots$$
(19.15b)

A priori ket $|\phi_n^{(0)}\rangle$ nie musi być równy rozwiązaniu niezaburzonemu $|\varphi_n\rangle$. Jednak ze względu na relację (19.14) oczywiste jest, że dla $\lambda \to 0$ mamy

$$|\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle.$$
(19.16)

Analogicznie oczywiste jest, że $\varepsilon_n^{(0)}$ w (19.15a) odpowiada niezaburzonej energii własnej z (19.12)

$$E_n(\lambda) \longrightarrow \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}.$$
(19.17)

czyli niezaburzonej energii własnej z (19.12). Należy tutaj podkreślić, że w rozwinięciach (19.15) traktujemy wielkości $\varepsilon_n^{(k)}$, oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \ge 1$ jako poprawki, które po pomnożeniu przez odpowiednie potęgi parametru λ są małe. Taka interpretacja wymagać więc będzie przynajmniej jakiegoś uzasadnienia. Pojawia się tu też problem czy szeregi (19.11) są zbieżne. Do dyskusji tych problemów wrócimy na zakończenie. Na razie przyjmujemy, że dalsze kroki są sensowne i uzasadnione.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że równanie (19.13) określa $|\psi(\lambda)\rangle$ z dokładnością do czynnika fazowego. Aby określić ten czynnik zażądamy, aby poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \ge 1$ były ortogonalne do rozwiązania niezaburzonego $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$. A więc mamy warunek

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = \langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = \delta_{0k}, \qquad k \ge 0,$$
(19.18)

co, wobec (19.16), od razu uwzględnia normowanie stanu niezaburzonego.

Warunek (19.18) można też wprowadzić inaczej. A mianowicie zażądajmy, aby rzut stanu zaburzonego na stan niezaburzony był unormowany do jedynki. Odpowiada to żądaniu spełnienia relacji

$$\langle \varphi_n | \psi_n(\lambda) \rangle = 1.$$
 (19.19)

Podstawiając rozwinięcie (19.15b) otrzymujemy

$$1 = \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda^1 \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \lambda^3 \langle \varphi_n | \phi_n^{(3)} \rangle + \cdots, \qquad (19.20)$$

co musi być spełnione dla dowolnego λ . A więc pierwszy człon jest jedynką $\langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle = 1$, a następne człony muszą znikać $\langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = 0$ dla $k \ge 1$. Zatem warunek (19.19) prowadzi do tego samego rezultatu co bezpośrednio narzucona relacja (19.18). Wnioskujemy więc, że warunki (19.18) i (19.19) są sobie równoważne.

19.2.2 Formalizm matematyczny

Celem dalszych rozważań jest przybliżone rozwiązanie równania (19.13), do którego trzeba podstawić rozwinięcia (19.15). Z dokładnością do λ^2 otrzymujemy

$$\begin{bmatrix} H_0 + \lambda W \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots \end{bmatrix} =$$

= $(\varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \cdots)$
 $[|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots].$ (19.21)

Rozwinięcia po obu stronach równości muszą mieć równe współczynniki przy tych samych potęgach λ . A więc z (19.21) wynika ciąg równań na współczynniki stojące przy kolejnych potęgach

parametru

$$\lambda^{0}: \qquad \qquad H_{0} | \phi_{n}^{(0)} \rangle = \varepsilon_{n}^{(0)} | \phi_{n}^{(0)} \rangle, \qquad (19.22a)$$

$$\lambda^{1}: \qquad H_{0} | \phi_{n}^{(1)} \rangle + W | \phi_{n}^{(0)} \rangle = \varepsilon_{n}^{(0)} | \phi_{n}^{(1)} \rangle + \varepsilon_{n}^{(1)} | \phi_{n}^{(0)} \rangle, \qquad (19.22b)$$

$$\lambda^{2}: \qquad H_{0} | \phi_{n}^{(2)} \rangle + W | \phi_{n}^{(1)} \rangle = \\ = \varepsilon_{n}^{(0)} | \phi_{n}^{(2)} \rangle + \varepsilon_{n}^{(1)} | \phi_{n}^{(1)} \rangle + \varepsilon_{n}^{(2)} | \phi_{n}^{(0)} \rangle, \qquad (19.22c)$$

z których każde musi być spełnione oddzielnie. Możemy dalej konstruować analogiczne równania (dla wyższych potęg parametru λ), lecz w praktycznych zastosowaniach ograniczenie się do powyższych członów jest najzupełniej wystarczające.

Równanie (19.22a) odpowiada problemowi niezaburzonemu (19.4) i nie wnosi niczego nowego, dlatego pominiemy je w dalszych rozważaniach. Ponadto relacja ta potwierdza przejścia (19.16) i (19.17). W bieżącej części wykładu poprzestaniemy na obliczeniach:

- poprawek pierwszego rzędu: E_n⁽¹⁾ = λε_n⁽¹⁾ do energii oraz |φ_n⁽¹⁾ > = λ |φ_n⁽¹⁾ > do stanu |φ_n >;
 poprawki E_n⁽²⁾ = λ²ε_n⁽²⁾ drugiego rzędu do energii.

Nieco ogólniejsze rozważania przedstawimy w Uzupełnieniach.

Poprawki pierwszego rzędu 19.2.3

Poprawka do energii

Punktem wyjścia jest w tym przypadku równanie (19.22b), które "domykamy" z lewej za pomocą bra $\langle \varphi_n |$ i otrzymujemy

$$\langle \varphi_n | H_0 | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(0)} \rangle =$$

= $\varepsilon_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle.$ (19.23)

Zachodzi relacja $\langle \varphi_n | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n |$ (bowiem hamiltonian niezaburzony jest hermitowski), ponadto mamy utożsamienia $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ oraz $\varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}$, zatem z powyższego dostajemy

$$E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle = = E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle.$$
(19.24)

Dwa pierwsze składniki skracają się (i tak są równe zeru na mocy założonej ortogonalności poprawek do stanu niezaburzonego, por. (19.18)). Stany własne hamiltonianu, są z założenia ortonormalne, więc zostaje nam

$$\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle = \varepsilon_n^{(1)}. \tag{19.25}$$

Ponieważ zaburzenie $V = \lambda W$, zatem pierwsza poprawka do energii dana jest wzorem

$$E_n^{(1)} = \lambda \varepsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle.$$
(19.26)

Pierwszy krok procedury mamy więc za sobą, a poprawka 1-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego $|\varphi_n\rangle$ wyraża się więc przez element macierzowy operatora zaburzenia obliczony w tym stanie.

 $\mathbf{235}$

Poprawka do wektora stanu

Przechodzimy do poszukiwania wyrażenia dla pierwszej poprawki $|\phi_n^{(1)}\rangle$ do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$. Znajdziemy ją dokonując w bazie $\{|\varphi_m^j\rangle\}$ rozkładu (patrz (19.5))

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)}\rangle.$$
(19.27)

Zwróćmy tu jednak uwagę, że powyższa suma nie zawiera składnika z $|\varphi_n\rangle$, choć jest on obecny w pełnym rozkładzie jedynki (19.5). Jego nieobecność wynika z założenia (19.18), które eliminuje go z rozkładu. Aby wykorzystać ten rozkład potrzebujemy amplitud $\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle$, które znajdziemy biorąc iloczyn skalarny równania (19.22b) z bra $\langle \varphi_m^j |$

$$\langle \varphi_m^j | H_0 | \phi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle - \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_m^j | \varphi_n \rangle = 0.$$
 (19.28)

Ostatni składnik nie daje wkładu, bowiem stany własne H_0 są ortogonalne. Ponadto $\langle \varphi_m^j | H_0 = E_m^{(0)} \langle \varphi_m^j |$, więc

$$\left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle, \qquad (19.29)$$

skąd oczywiście mamy

$$\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$
 (19.30)

Współczynniki niezbędne do zbudowania rozkładu (19.27) są obliczone. Łącząc więc wyrażenia (19.27) oraz (19.30) otrzymujemy

$$|\phi_{n}^{(1)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | W | \phi_{n}^{(0)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}}.$$
(19.31)

Mnożąc stronami przez λ i podstawiając $\lambda W=V,$ dostajemy poprawkę do wektora stanu

$$|\varphi_{n}^{(1)}\rangle = \lambda |\phi_{n}^{(1)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{n} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}}.$$
(19.32)

Na podstawie rozwinięcia (19.15b) możemy teraz wypisać wektor stanu, z dokładnością do wyrazów mamy pierwszego rzędu

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$
(19.33)

Zwróćmy w tym miejscu uwagę na problem normowania. Z ortonormalności stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu i ze wzoru (19.33) łatwo obliczyć kwadrat normy stanu $|\psi_n\rangle$ znalezionego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

$$\|\psi_n\|^2 = \langle \psi_n |\psi_n \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_m^j |V |\varphi_n \rangle|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2},$$
(19.34)

bowiem człony "mieszane" znikają, ze względu na relację ortonormalności (19.5). Widzimy więc, że "poprawiony" w pierwszym rzędzie stan własny pełnego hamiltonianu jest nieunormowany.

Oczywiście po obliczeniu normy według powyższego wzoru nie ma żadnego problemu w skonstruowaniu stanu unormowanego

$$|\psi_n\rangle \longrightarrow |\tilde{\psi}_n\rangle = \frac{|\psi_n\rangle}{\||\psi_n\rangle\|}.$$
(19.35)

Stan z "tyldą" jest w ewidentny sposób unormowany, wobec tego można się nim posługiwać w różnorakich obliczeniach (np. średnich, czy też wartości oczekiwanych), w których niezbędna jest znajomość unormowanego stanu własnego pełnego hamiltonianu (z dokładnością do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń).

19.2.4 Poprawki drugiego rzędu do energii

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń ograniczymy się do znalezienia poprawek do energii. Poprawki do wektora stanu można rzecz jasna także obliczyć. Odpowiednie wyrażenia są jednak skoplikowane i nadają się raczej do obliczeń numerycznych (patrz *Uzupełnienia*).

Szukając poprawek II-ego rzędu do energii posłużymy się relacją (19.22c), która domkniemy bra $\langle \varphi_n |$ (ponadto pamiętamy, że $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$, oraz $\varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}$)

$$\langle \varphi_n | H_0 | \phi_n^{(2)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle =$$

$$= E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle.$$
(19.36)

Poprawki są ortogonalne do stanu niezaburzonego, zatem pierwszy i drugi wyraz po prawej zerują się. Ponadto $\langle \varphi_n | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n |$, wobec czego

$$E_n^{(0)}\langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle = \varepsilon_n^{(2)}.$$
(19.37)

Ponownie stwierdzamy, że na mocy ortogonalności poprawek do stanu niezaburzonego znika pierwszy składnik, zatem

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle. \tag{19.38}$$

Widzimy, że do znalezienia poprawki drugiego rzędu do energii potrzebujemy poprawki rzędu pierwszego do wektora stanu. Ta zaś dana jest wzorem (19.31). Wobec tego

$$\varepsilon_{n}^{(2)} = -\sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} \langle \varphi_{n} | W | \varphi_{m}^{j} \rangle \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | W | \varphi_{n} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \\
= \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} \frac{|\langle \varphi_{n} | W | \varphi_{m}^{j} \rangle|^{2}}{E_{n}^{(0)} - E_{m}^{(0)}}.$$
(19.39)

Mnożąc obie strony przez λ^2 i zastępując λW przez zaburzenie V, otrzymamy

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{\left| \left\langle \varphi_n \, | \, V \, | \, \varphi_m^j \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$
(19.40)

Poprawka 2-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego wyraża się przez kwadrat elementu macierzowego operatora zaburzenia. Można udowodnić, że poprawki k-tego rzędu do energii będą się wyrażać przez k-tą potęgę elementu macierzowego zaburzenia V.

19.2.5Dyskusja uzyskanych rezultatów

Rozważmy przede wszystkim poprawkę drugiego rzędu do energii, daną w (19.40)

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{\left| \langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$
(19.41)

Na wstępie wspominaliśmy, że oddziaływanie ma być małe. Możemy teraz nieco dokładniej sformułować to żądanie. Z powyższego wzoru jasno widać, że poprawka będzie mała, jeśli tylko elementy macierzowe oddziaływania będą małe w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

Zwróćmy uwagę, że im mniejsza jest różnica energii $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, tym większe są poprawki w drugim rzędzie. Jeżeli ponadto $E_n^{(0)} > E_m^{(0)}$ to poprawka jest dodatnia. Więc $E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(2)}$ wzrasta. Co więcej, poprawka rośnie, gdy energia $E_m^{(0)}$ zbliża się do $E_n^{(0)}$ (od dołu, bo jest mniejsza niż $E_n^{(0)}$). A więc w miarę zbliżania się $E_m^{(0)}$ do $E_n^{(0)}$ (od dołu) poprawka rośnie podnosząc E_n , tym samym (przynajmniej częściowo) niwelując wzrost $E_m^{(0)}$. Możemy zatem powiedzieć, że oddziaływanie V sprawia, iż poziomy się "odpychają". Analogiczne "odpychanie" ma miejsce, gdy $E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$ i poziom $E_m^{(0)}$ zbliża się do $E_n^{(0)}$ od góry. Spróbujmy teraz dokonać oszacowania poprawki $E_n^{(2)}$. Niech $\Delta E^{(0)}$ oznacza bezwzględną wartość najmniejszej z różnic $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$, czyli więc

$$\Delta E^{(0)} \leqslant |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \tag{19.42}$$

Zastępując w (19.41) mianowniki czymś mniejszym ułamek powiększamy, a więc mamy oszacowanie

$$|E_n^{(2)}| = \frac{1}{\Delta E^{(0)}} \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle \langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle.$$
(19.43)

Gdyby w sumie nie brakowało składnika, który zawiera operator rzutowy $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$, (w którym nie ma indeksu i, bo jest to poziom niezdegenerowany), to mielibyśmy w środku relację zupełności (19.5). Możemy jednak dodać i odjąć człon $\langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle$. Grupując jeden z nich wraz z pozostałą sumą, korzystamy z relacji zupełności. W ten sposób z relacji (19.43) otrzymujemy

$$|E_n^{(2)}| \leq \frac{1}{\Delta E^{(0)}} [\langle \varphi_n | V^2 | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle^2] = \frac{1}{\Delta E^{(0)}} [\langle V^2 \rangle_n - \langle V \rangle_n^2].$$
(19.44)

Rozpoznajemy kwadrat dyspersji oddziaływania V w stanie niezaburzonym

$$|E_n^{(2)}| \leq \frac{\sigma_n^2(V)}{\Delta E^{(0)}}.$$
 (19.45)

Uzyskane oszacowanie pozwala nam inaczej sformułować warunek małości zaburzenia. Uznajemy, że rachunek zaburzeń jest stosowalny (daje dobre wyniki) gdy dyspersja oddziaływania jest mała w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

6.03.2010

• Poprawki w drugim rzędzie rachunku zaburzeń dane są wzorami

$$E_{n}^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_{m}} \frac{\left| \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{m}^{i} \rangle \right|^{2}}{E_{n}^{(0)} - E_{m}^{(0)}}, \qquad (19.46a)$$

$$|\psi_{n}^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{i}\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_{m}^{i} | V | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})^{2}} + \sum_{p \neq n} \sum_{j=1}^{g_{p}} \frac{\langle \varphi_{m}^{i} | V | \varphi_{p}^{j} \rangle \langle \varphi_{p}^{j} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}) (E_{p}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \right\}. \qquad (19.46b)$$

przy czym poprawka $|\psi_n^{(2)}\rangle$ jest wyprowadzona w Uzupełnieniach.

- W praktyce na ogół ograniczamy się do drugiego rzędu przy obliczeniach energii, i do pierwszego rzędu przy obliczeniach wektora falowego.
- Przypominamy, że wektor stanu $|\psi_n\rangle$ obliczony czy to w pierwszym, czy w drugim rzędzie jest nieunormowany. Jeżeli chcemy obliczać średnie (lub wartości oczekiwane) to należy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć bywa technicznie żmudne i skomplikowane.

19.3 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego

19.3.1 Wprowadzenie

Znów rozpatrujemy problem zaburzony, tj. hamiltonian (19.8). Tym razem jednak do dalszej analizy wybieramy spośród stanów własnych hamiltonianu H_0 poziom energetyczny o energii $E_n^{(0)}$, który jest zdegenerowany. Poziomowi temu odpowiadają stany własne

$$|\varphi_n^i\rangle, \qquad \text{gdzie} \quad i = 1, \, 2, \, 3, \, \dots, \, g_n,$$
(19.47)

przy czym $g_n > 1$ jest krotnością degeneracji rozważanego poziomu. Poziomowi $E_n^{(0)}$ odpowiada więc podprzestrzeń \mathcal{H}_n o wymiarze dim $\mathcal{H}_n = g_n$.

Oczekujemy, że zaburzenie częściowo (lub nawet całkowicie) usunie degenerację. Oznaczymy więc przez $E_{na}(\lambda)$ energie – wartości własne pełnego hamiltonianu $H(\lambda)$, które mają własności

$$E_{na}(\lambda) \neq E_{nb}(\lambda) \quad \text{gdy} \quad a \neq b,$$

$$E_{na}(\lambda) \longrightarrow E_n^{(0)} \quad \text{dla każdego} \quad a, \quad \text{gdy} \quad \lambda \longrightarrow 0.$$
(19.48)

Zakładamy więc, że pod wpływem zaburzenia poziom $E_n^{(0)}$ zostanie rozszczepiony na podpoziomy o energiach $E_{na}(\lambda)$, numerowane przez dodatkowy indeks *a* przebiegający zbiór *a* = 1, 2, 3, ..., *A*, przy czym oczywiście $A \leq g_n$. Każdy spośród omawianych podpoziomów może nadal być zdegenerowany. Krotność degeneracji podpoziomu o numerze *a* oznaczymy przez g_a . Spełniony musi być warunek $\sum_{a=1}^{A} g_a = g_n$. Jeśli $A = g_n$ to wszystkie $g_a = 1$, i degeneracja jest wtedy całkowicie usunięta.

Rozwiązań zagadnienia własnego dla pełnego hamiltonianu (19.8) szukamy w postaci

$$|\psi\rangle = |\psi(\lambda)\rangle = |\psi_{na}(\lambda)\rangle \tag{19.49}$$

Trudność jaka się tu pojawia polega na tym, że nie wiadomo do czego powinny zbiegać kety $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ przy $\lambda \to 0$. Wynika to stąd, że dowolna kombinacja liniowa $\sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle$ jest wektorem własnym niezaburzonego hamiltonianu H_0 odpowiadającym energii $E_n^{(0)}$. A więc do jakiej kombinacji takiego typu ma zbiegać ket $|\psi_{na}(\lambda)\rangle - a \ priori$ nie wiadomo.

19.3.2 Formalizm rachunku zaburzeń z degeneracją

Analizujemy problem podobnie jak poprzednio, tzn., postulujemy rozwinięcia dla $E_{na}(\lambda)$ i dla $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ w szereg względem parametru pomocniczego λ . Postępowanie takie jest w pełnej analogii z rozwinięciami (19.15a) i (19.15b) dla przypadku bez degeneracji. Tym razem jednak wyrazy rozwinięć są opatrzone dodatkowym indeksem a. A więc teraz piszemy

$$E_{na}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_{na}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{na}^{(2)} + \cdots, \qquad (19.50a)$$

$$|\psi_{na}(\lambda)\rangle = |\phi_{na}^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_{na}^{(2)}\rangle + \cdots$$
(19.50b)

W rozwinięciu dla energii od razu położyliśmy człon zerowy $\varepsilon_{na}^{(0)} = E_n^{(0)}$, co wynika z zastosowania drugiej z relacji (19.48) do szeregu (19.50b). Indeksy a numerujące podpoziomy mogą przebiegać różne (coraz większe) zbiory wartości wraz ze wzrostem rzędu poprawek. Może się bowiem okazać, że w pierwszym rzędzie (tj. dla poprawek $\varepsilon_{na}^{(1)}$ i $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$) degeneracja nie zostanie usunięta całkowicie. W następnym rzędzie może być ona znowu usunięta tylko częściowo. Więc dla wyższych rzędów zakres zmienności indeksu a może się powiększać. Fakt ten prowadzi do znacznych komplikacji. Omawiany problem częściowego usuwania degeneracji przedyskutujemy dalej tylko w odniesieniu do rzędu zerowego i pierwszego. Zostawimy więc ten problem poza naszymi rozważaniami, choć pamiętać należy, że zakres a może zależeć od rzędu poprawek.

Przy dyskusji przypadku bez degeneracji pomocna była relacja graniczna (19.16). Jak wspominaliśmy wyżej, dla sytuacji z degeneracją nie mamy takiego przejścia granicznego. Zamiast tego przyjmiemy, że zerowy człon rozwinięcia (19.50b), do którego zbiega stan $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ przy $\lambda \to 0$, wyraża się jako kombinacja liniowa (względem indeksu *i*) stanów $|\varphi_n^i\rangle$ odpowiadających niezaburzonej energii $E_n^{(0)}$. Czyli szukamy unormowanego przybliżenia zerowego $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ w postaci

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1.$$
 (19.51)

Zwracamy uwagę, że współczynniki C_{ai} mogą (co zresztą wyraźnie zaznaczamy) zależeć od indeksu *a*, to znaczy, kombinacje liniowe (19.51) mogą być różne dla różnych podpoziomów numerowanych przez indeks *a*. Oczywiście stoi przed nami problem wyznaczenia współczynników C_{ai} kombinacji liniowej (19.51). Ponadto chcemy, aby powyższa kombinacja liniowa była jedno-znaczna (o ile to możliwe).

Odnotujmy fakt, że postulat (założenie) (19.51) sprawia, że stany $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ są automatycznie stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego. Istotnie (por. (3.49))

$$H_{0} | \phi_{na}^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^{g_{n}} C_{ai} H_{0} | \varphi_{n}^{i} \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{g_{n}} C_{ai} E_{n}^{(0)} | \varphi_{n}^{i} \rangle = E_{n}^{(0)} | \phi_{na}^{(0)} \rangle.$$
(19.52)

Rzeczywiście więc stany $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$, i to dla każdego $a = 1, 2, 3, \ldots, A$, odpowiadają niezaburzonej energii własnej $E_n^{(0)}$. Jest to intuicyjnie zgodne z interpretacją stanów $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$ jako rozwiązań zerowego rzędu, tj. takich dla których $\lambda = 0$, a więc zaburzenie znika.

Badając problem zaburzenia stanu niezdegenerowanego posługiwaliśmy się warunkiem ortogonalności (19.18) lub (19.19). Tutaj postępujemy podobnie. Żądamy, aby spełniony był dodatkowy warunek

 $\langle \phi_{na}^{(0)} | \phi_{na}^{(k)} \rangle = 0, \quad \text{dla} \quad k \ge 1,$ (19.53)

czyli ortogonalność poprawek do przybliżenia zerowego. Jednak, ze względu na rozkład (19.51) warunek ten nie oznacza, że poprawki są ortogonalne do stanów niezaburzonych $|\varphi_n^i\rangle$. Nie ma bowiem powodów, aby kombinacja liniowa (19.51) wstawiona do relacji (19.53) miała dawać zero.

Dalsze obliczenia są w dużej mierze podobne do przypadku bez degeneracji. Rozwinięcia (19.50) wstawiamy do zagadnienia własnego dla zaburzonego hamiltonianu (19.8). Krok ten jest analogiczny do sposobu, w jaki uzyskaliśmy równanie (19.21). Jedyna różnica (jak dotąd) polega na obecności dodatkowych indeksów a zdających sprawę z dopuszczalnej degeneracji. Uporząd-kowanie rozwinięć, a następnie przyrównanie wyrazów przy jednakowych potęgach parametru λ , prowadzi do równań praktycznie takich samych jak równania (19.22). Nie ma więc potrzeby powtarzania tej procedury. Postępowanie takie prowadzi teraz do układu równań

$$H_0 | \phi_{na}^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} | \phi_{na}^{(0)} \rangle, \qquad (19.54a)$$

$$H_0 |\phi_{na}^{(1)}\rangle + W |\phi_{na}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \varepsilon_{na}^{(1)} |\phi_{na}^{(0)}\rangle.$$
(19.54b)

Równanie (19.54a) jest równaniem własnym (19.52), nie wnosi ono żadnych nowych informacji. Tu jednak kończą się analogie z przypadkiem bez degeneracji.

Przechodzimy do analizy równania (19.54b). Przemnóżmy je lewostronnie przez bra $\langle \varphi_n^i |$ – sprzężenie któregoś ze stanów odpowiadającuch energii $E_n^{(0)}$. W rezultacie otrzymujemy

$$\langle \varphi_n^i | (H_0 - E_n^{(0)}) | \phi_{na}^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \phi_{na}^{(0)} \rangle = 0.$$
 (19.55)

Pierwszy człon znika, bowiem $\langle \varphi_n^i | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n^i |$ (energie w nawiasie się znoszą). Zostaje nam

$$\langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \phi_{na}^{(0)} \rangle = 0$$
(19.56)

Podstawiamy teraz kombinację liniową (19.51) zamiast keta $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$, zatem

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \varphi_n^j \rangle C_{aj} = 0$$
(19.57)

Równanie (19.57) pełni kluczową rolę, więc dokładnie je przeanalizujemy. Głównym naszym celem jest wyznaczenie (i to w sposób jednoznaczny, o ile to możliwe) współczynników C_{aj} określających zerowe przybliżenie według wzoru (19.51).

Przede wszystkim zauważmy, że równanie (19.57) stanowi tak naprawdę układ g_n równań numerowanych indeksem $i = 1, 2, \ldots, g_n$ (bo tylokrotna jest degeneracja poziomu $E_n^{(0)}$, i tyle jest stanów własnych $|\varphi_n^i\rangle$). Dalej więc mówimy już o układzie równań (19.57). Kontynuując, rozpisujemy element macierzowy w równaniach (19.57)

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[\left\langle \varphi_n^i \, | \, W \, | \, \varphi_n^j \right\rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \left\langle \, \varphi_n^i \, | \, \varphi_n^j \, \right\rangle \right] \, C_{aj} = 0.$$
(19.58)

Korzystamy z relacji ortonormalności (19.5) stanów własnych H_0 i dostajemy

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[\left\langle \varphi_n^i \, | \, W \, | \, \varphi_n^j \right\rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \, \delta_{ij} \right] \, C_{aj} = 0.$$
(19.59)

Wprowadzamy teraz macierz o wymiarze $g_n \times g_n$, zwaną macierzą zaburzenia

$$W_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle.$$
(19.60)
Wobec tego nasz układ równań (19.59) wygląda teraz tak

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[W_{(n)}^{ij} - \varepsilon_{na}^{(1)} \,\delta_{ij} \,\right] \, C_{aj} = 0, \quad \text{gdzie} \quad i = 1, 2, \dots, g_n.$$
(19.61)

Jest to układ równań liniowych jednorodnych względem nieznanych współczynników C_{aj} kombinacji liniowej (19.51), definiującej zerowe przybliżenie rozwiązania badanego zagadnienia.

19.3.3 Dyskusja macierzy zaburzenia

Równanie (19.61) i macierz zaburzenia (19.60) stanowią podstawowe narzędzia analizy problemu zaburzenia stanu zdegenerowanego. Zapiszmy równanie (19.61) inaczej, a mianowicie pomnóżmy obie jego strony przez λ . Zamiast elementu macierzowego operatora W będziemy mieć V i zamiast poprawki $\varepsilon_{na}^{(1)}$ odpowiednią poprawkę energetyczną $E_{na}^{(1)}$

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \quad \text{gdzie} \quad V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle.$$
(19.62)

co ponownie jest układem g_n równań (numerowanych indeksem i). Równania te mają postać zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia $V_{(n)}^{ij}$. Wartościami własnymi są poprawki pierwszego rzędu do energii, są one numerowane indeksem a, indeks n jest ustalony przez wybór poziomu, dla którego liczymy poprawki. Odpowiednie wektory własne (też numerowane indeksem a) są zbiorami współczynników rozkładu przybliżeń zerowych wektora stanu na stany własne niezaburzonego hamiltonianu. Taka interpretacja równania (19.62) wymaga pewnych wyjaśnień. Podamy je, przy czym jednocześnie będziemy budować procedurę obliczeń i sposób konstrukcji poszukiwanych rozwiązań.

1. Biorąc stany $|\varphi_n^i\rangle$, $(i = 1, 2, ..., g_n)$ dla zdegenerowanego poziomu o energii $E_n^{(0)}$ (stany własne hamiltonianu niezaburzonego) budujemy macierz zaburzenia

$$V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle, \tag{19.63}$$

która ma wymiar $(g_n \times g_n)$.

2. Tworzymy i rozwiązujemy formalne zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia

$$V_{(n)}\begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix} = \mu_a \begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix}.$$
(19.64)

Znajdujemy wartości własne μ_a , oraz odpowiadające im g_n -wymiarowe wektory własne, tzn. kolumny $(\xi_1^{(a)}, \xi_2^{(a)}, \ldots, \xi_{g_n}^{(a)})$. Indeks *a* numeruje kolejne wartości i odpowiadające im wektory własne macierzy zaburzenia. Macierz zaburzenia ma co najwyżej g_n różnych wartości własnych. Jeśli jedna (lub więcej) wartości własnych μ_a ma krotność większą od jedności, to indeks *a* ma zakres mniejszy niż g_n .

3. Porównując zagadnienie własne (19.64) z równaniami (19.62) dokonujemy reinterpretacji wyników. Wartości własne μ_a macierzy zaburzenia utożsamiamy z poprawkami pierwszego rzędu do energii:

$$E_{na}^{(1)} \equiv \mu_a. \tag{19.65}$$

Natomiast wektory własne interpretujemy jako współczynniki rozkładu (19.51):

$$(\xi_1^{(a)}, \, \xi_2^{(a)}, \, \dots, \, \xi_{g_n}^{(a)}) \equiv (C_{a1}, \, C_{a2}, \, \dots, \, C_{ag_n}) \tag{19.66}$$

dla kolejnych (numerowanych indeksem *a*) zerowych przybliżeń $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ zaburzonych stanów własnych pełnego hamiltonianu. Utworzoną kombinację (19.51) trzeba (o ile to możliwe) unormować.

4. Załóżmy, że wartość własna $\mu_a = E_{na}^{(1)}$ macierzy zaburzenia jest niezdegenerowana. Wówczas mamy dobrze określoną poprawkę do energii niezaburzonej $E_n^{(0)}$. Poziom pierwotnie zdegenerowany został rozszczepiony i podpoziom o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest już niezdegenerowany. Sytuacja ta jest schematycznie przedstawiona na rysunku. Jednorodny



Rys. 19.2: Ilustracja do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń z degeneracją. Podpoziom zaburzony o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest niezdegenerowany. Przypisujemy mu (w zerowym rzędzie rachunku zaburzeń) stan $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$. Inne podpoziomy zaburzone odpowiadające innym wartościom własnym macierzy zaburzenia są zaznaczone schematycznie, mogą one być także rozszczepione i leżeć poniżej lub powyżej podpoziomu o energii E_{na} .

układ równań (19.64) ma znikający wyznacznik, zaś ze względu na to, że wartość własna jest jednokrotna, tylko jedno spośród równań układu jest zależne liniowo od pozostałych. Możemy więc obliczyć $g_n - 1$ współczynników $\xi_i^{(a)} = C_{ai}$ w zależności od pozostałego. Ten ostatni współczynnik wyznaczamy z warunku normalizacji wektora stanu $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$ danego jako kombinacja liniowa $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$. Tak więc przybliżenie zerowego rzędu dla wektora stanu jest w tym przypadku wyznaczone jednoznacznie. Dokonujemy tu jeszcze jednego kroku interpretacyjnego. W zasadzie stan $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ (zgodnie

z relacją (19.52)) jest stanem własnym hamiltonianu niezaburzonego. Reinterpretujemy jednak $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jako przybliżenie zerowego rzędu dla stanu własnego hamiltonianu pełnego (z zaburzeniem) odpowiadającego energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$.

5. Jeśli jednak wartość własna $\mu_a = E_{na}^{(1)}$ zagadnienia (19.64) ma krotność większą niż 1, wówczas podpoziom o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest nadal zdegenerowany, przy czym krotność degeneracji g_a jest równa krotności wartości własnej. Stosując odpowiednie metody matematyczne można wyznaczyć g_a ortonormalnych wektorów własnych. Jednak każda ich kombinacja liniowa będzie odpowiadać energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$. Rozkład typu (19.51) będzie niejednoznaczny.

19.3.4 Rachunek zaburzeń z degeneracją – podsumowanie

Zasadniczy problem rachunku zaburzeń dla g_n -krotnie zdegenerowanego stanu o energii $E_n^{(0)}$ polega na konieczności szukania rozwinięć typu (19.51), tj.

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1.$$
 (19.67)

W praktyce problem sprowadza się do rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \qquad \text{gdzie} \qquad V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle, \tag{19.68}$$

oraz $i = 1, 2, \ldots, g_n$. Wartości własne tej macierzy (numerowane indeksem a) to poprawki pierwszego rzędu do energii. Wektory własne zaś tworzą dla kolejnych a zbiory współczynników C_{ai} w kombinacjach (19.67). Krotności wartości własnych określają, czy zaburzenie usuwa degenerację czy też nie. Jeśli wartość własna $E_{na}^{(1)}$ jest jednokrotna, to wyznacza ona podpoziom niezdegenerowany o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$. Dla podpoziomu tego można jednoznacznie wyznaczyć rozkład (19.67). Jeśli inna wartość własna $E_{nb}^{(1)}$ jest g_b -krotna, to podpoziom o energii $E_{nb} = E_n^{(0)} + E_{nb}^{(1)}$ pozostaje zdegenerowany g_b -krotnie i nie można dlań znaleźć jednoznacznego rozkładu (19.67). Z tego powodu, w praktyce zwykle poprzestajemy na zbadaniu zagadnienia własnego macierzy zaburzenia i wniosków płynących z jego rozwiązania.

Rozdział 20

Rachunek zaburzeń z czasem

Do tej pory badaliśmy rozwiązania równania Schrödingera dla hamiltonianów niezależnych od czasu. W poprzednim rozdziale omówiliśmy sytuację, w której znane są nam ścisłe rozwiązania zagadnienia niezaburzonego, zaś dodatkowy człon w hamiltonianie, tzw. zaburzenie sprawia, że rozwiązania niezaburzone ulegają modyfikacji. Stacjonarny rachunek zaburzeń umożliwia obliczenie poprawek, które dają przybliżenia tych modyfikacji. Teraz rozważymy sytuację fizyczną, w której zaburzenie wynikające z dodatkowych (zewnętrznych) oddziaływań, jest jawnie zależne od czasu, więc w równaniu Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle, \qquad (20.1)$$

hamiltonian $H = H_0 + V(t)$ jest funkcją czasu. Rozwiązanie takiego zagadnienia jest na ogół trudne i tylko w nielicznych przypadkach możliwe jest uzyskanie ścisłego rozwiązania. Dlatego też przedstawimy metodę rozwiązania przybliżonego.

20.1 Przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera

20.1.1 Zagadnienie stacjonarne – przypomnienie

Podobnie jak w stacjonarnym rachunku zaburzeń przyjmiemy, że dla niezaburzonego hamiltonianu, umiemy rozwiązać równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H_0 |\psi(t)\rangle, \qquad \text{gdzie} \quad \frac{\partial H_0}{\partial t} = 0.$$
 (20.2)

Jak wiemy z dyskusji w rozdziale czwartym, równanie to sprowadza się do zagadnienia stacjonarnego, a więc do problemu własnego dla hamiltonianu H_0 :

$$H_0 | n \rangle = E_n^{(0)} | n \rangle.$$
(20.3)

Rozwiązania tego problemu, a więc niezaburzone stany własne $|n\rangle$ i odpowiadające im energie uznajemy za znane. Zapis stanu $|n\rangle$ może oznaczać (o ile zachodzi taka potrzeba) zbiór kilku wskaźników. Energie $E_n^{(0)}$ mogą być zdegenerowane, a zatem różnym stanom $|m\rangle$ i $|n\rangle$ mogą odpowiadać te same wartości energii. Ponieważ hamiltonian H_0 jest z założenia obserwablą, więc stany $|n\rangle$ tworzą w przestrzeni stanów bazę ortonormalną, a zatem spełniają warunki ortonormalności i zupełności, to jest

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}, \qquad \sum_{n} |n\rangle \langle n| = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (20.4)

Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 4 wiemy, że jeśli w chwili początkowej stan układu był dany poprzez wektor $|\psi_0\rangle$, to w chwili późniejszej $t > t_0$ ewoluujący w czasie stan $|\psi(t)\rangle$ ma postać

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n} c_n(t) |n\rangle = \sum_{n} |n\rangle \langle n |\psi_0\rangle e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}$$
(20.5)

(por. równania (4.15) i (4.25)). W szczególności, jeżeli układ został przygotowany w stanie początkowym $|\psi_0\rangle = |m\rangle$ to wówczas $\langle n | \psi_0 \rangle = \langle n | m \rangle = \delta_{nm}$, a więc

$$|\psi(t)\rangle = |m\rangle e^{-iE_m^{(0)}(t-t_0)/\hbar}$$
(20.6)

czyli układ pozostaje w stanie $|m\rangle$, bo globalny czynnik fazowy w (20.6) nie ma znaczenia fizycznego. Z tego też względu (przypominamy) rozwiązania (20.5) i (20.6) są zwane rozwiązaniami stacjonarnymi. Prawdopodobieństwo znalezienia układu w chwili $t > t_0$ w stanie własnym $|m\rangle$ hamiltonianu jest dane jako $|\langle m | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ i nie ulega zmianie w czasie. Prawdopodobieństwo zmierzenia energii $E_m^{(0)}$ jest takie samo, niezależnie od tego, czy pomiaru dokonamy w chwili $t = t_0$, czy też odłożymy go do chwili późniejszej. Mówimy tu o pojedynczym pomiarze, który możemy wykonać w tej czy innej chwili czasu.

20.1.2 Wpływ zewnętrznego zaburzenia. Prawdopodobieństwo przejścia

Załóżmy teraz, że układ opisywany hamiltonianem H_0 oddziałuje z otoczeniem. Oddziaływanie to opisujemy za pomocą dodatkowego członu w hamiltonianie

$$H = H_0 + V(t), (20.7)$$

przy czym przyjmujemy, że V(t) jawnie zależy od czasu. Równanie Schrödingera ma postać (20.1). Oczywiście, jego rozwiązaniami nie będą już stany stacjonarne. Hamiltonian na ogół już nie jest stałą ruchu – energia układu może się zmieniać. Dlatego też mówimy o oddziaływaniu. Układ może wymieniać się energią z otoczeniem. Równania (20.5) muszą ulec modyfikacji. Stany własne $|n\rangle$ hamiltonianu niezaburzonego tworzą bazę w przestrzeni stanów, więc nadal możemy szukać rozwiązania równania (20.1) w postaci podobnej do (20.5). Niech rozwiązanie to będzie postaci

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n} |n\rangle C_{n}(t) e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar},$$
(20.8)

gdzie $C_n(t)$ są nieznanymi funkcjami czasu. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu względem czasu, więc jego rozwiązanie wymaga określenia warunku początkowego. Przyjmując $|\psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle$ stwierdzamy, że z postulatu (20.8) wynika warunek początkowy

$$\langle m | \psi_0 \rangle = \sum_n \langle m | n \rangle C_n(t_0) = C_m(t_0), \qquad (20.9)$$

co wynika z założeń (20.4). Zwróćmy uwagę, że w postulowanym rozwiązaniu (20.8) od razu uwzględniliśmy rozwiązanie (20.5) problemu niezaburzonego. Oznacza to, że przy braku oddziaływania równanie (20.1) redukuje się do postaci (20.2), więc rozwiązania (20.8) powinny się wówczas sprowadzać do (20.5). Widzimy więc, że powinno być

$$C_n(t) \xrightarrow{V(t) \to 0} \langle n | \psi_0 \rangle.$$
(20.10)

Aby się o tym przekonać trzeba jednak rozwiązać równanie Schrödingera (20.1), do którego podstawimy postulat (20.8). W ten sposób dostajemy

$$i\hbar \sum_{n} |n\rangle \frac{dC_{n}(t)}{dt} e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} + i\hbar \sum_{n} |n\rangle C_{n}(t) \left(-\frac{iE_{n}^{(0)}}{\hbar}\right) e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} = \sum_{n} H_{0}|n\rangle C_{n}(t) e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} + \sum_{n} V(t) |n\rangle C_{n}(t) e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar}.$$
(20.11)

Drugi składnik po lewej i pierwszy po prawej wzajemnie się znoszą, bowiem stany $|n\rangle$ spełniają zagadnienie własne (20.3). Mnożąc pozostałe dwa składniki przez $\langle m | z$ lewej, korzystamy z ortonormalności (20.4) stanów bazy i otrzymujemy

$$i\hbar \frac{dC_m(t)}{dt} e^{-iE_m^{(0)}(t-t_0)/\hbar} = \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}.$$
 (20.12)

Wprowadzając typowe oznaczenie $\omega_{mn} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$, piszemy

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t).$$
(20.13)

Jest to układ (nieskończenie wielu, numerowanych przez m) równań różniczkowych pierwszego rzędu na współczynniki $C_m(t)$. Warunki początkowe zadane są równaniami (20.9). Do tej pory nie poczyniliśmy żadnych przybliżeń, więc układ ten jest ścisły, dokładnie równoważny równaniu Schrödingera (20.1). Otrzymany układ równań jest na ogół niemożliwy do rozwiązania. Po pierwsze oddziaływanie zależy od czasu, więc prawe strony są (często skomplikowanymi) funkcjami czasu. Po drugie, jest to układ nieskończony. W niektórych sytuacjach, gdy wymiar przestrzeni stanów jest skończony, liczba równań też jest skończona. W takim przypadku, przy prostej postaci oddziaływania, niekiedy udaje się znaleźć ścisłe rozwiązania. Jest to jednak raczej wyjątek, a nie reguła.

W granicznej sytuacji gdy $V(t) \rightarrow 0$ równania (20.13) sprowadzają do

$$\frac{d C_m(t)}{dt} = 0, \quad \Longrightarrow \quad C_m(t) = const. = C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle, \tag{20.14}$$

co jest zgodne z przewidywaniem (20.10). Oczywiście wykorzystując (20.14) w postulacie (20.8) odtwarza się nam rozwiązanie stacjonarne (20.5), tak jak to powinno być przy braku oddziaływania.

W układzie, w którym nie występuje oddziaływanie (V(t) = 0), prawdopodobieństwo uzyskania określonego rezultatu pomiaru energii nie zależało od czasu. Z równań (20.13) widzimy, że w obecności oddziaływania $(V(t) \neq 0)$, amplituda prawdopodobieństwa $C_m(t) = \langle m | \psi(t) \rangle$ będzie na ogół złożoną funkcją czasu. Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie $|m\rangle$ (czyli uzyskanie w wyniku pomiaru energii o wartości $E_m^{(0)}$) będzie zmieniać się w czasie.

Prawdopodobieństwo przejścia

Na zmiany prawdopodobieństwa w czasie możemy spojrzeć jako na przechodzenie układu z jednego stanu $|m_1\rangle$ do innego stanu $|m_2\rangle$ pod wpływem zewnętrznego zaburzenia V(t). Widać to

szczególnie wyraźnie jeśli założymy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie $|\,p\,\rangle$ (początkowym), co oznacza, że

$$C_m(t_0) = \langle m | p \rangle = \delta_{mp}. \tag{20.15}$$

Wówczas $C_p(t) = \langle p | \psi(t) \rangle$ interpretujemy jako amplitudę prawdopodobieństwa tego, że układ (wraz z upływem czasu) pozostanie w stanie $|p\rangle$. Natomiast $C_{m\neq p}(t) = \langle m | \psi(t) \rangle$ jest wtedy amplitudą prawdopodobieństwa tego, że układ (w chwili t) znalazł się w stanie $|m\rangle$, innym niż stan początkowy. Innymi słowy, $C_m(t)$ możemy interpretować jako prawdopodobieństwo przejścia, pod wpływem oddziaływania V(t), ze stanu początkowego $|p\rangle$ do stanu końcowego $|m\rangle$.

Celem naszym jest znalezienie przybliżonych metod rachunkowych, pozwalających obliczyć $|C_m(t)|^2$ – prawdopodobieństwo przejścia, przy założeniu, że w chwili początkowej t_0 układ znajdował się w stanie $|p\rangle$. Dlatego też, w dalszych rozważaniach relacja (20.15) stanowić będzie warunek początkowy.

20.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Procedura iteracyjna

Jak już wspominaliśmy, ścisłe rozwiązanie układu równań (20.13) jest na ogół niemożliwe. Dlatego też sensowne jest poszukiwanie metod przybliżonych. W granicy $V(t) \rightarrow 0$ rozwiązania redukują się do przypadku stacjonarnego. Nasuwa to myśl podejścia typu iteracyjnego. W zerowym kroku iteracji, po prostu zaniedbujemy oddziaływanie V(t) i układ (20.13) redukuje się do równań (20.14). Możemy więc napisać

$$C_m^{(0)}(t) = C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle.$$
(20.16)

Kolejne kroki iteracyjne polegają na tym, że po prawej stronie równań (20.13) wstawiamy rozwiązanie uzyskane w kroku poprzednim. A zatem pierwsza iteracja prowadzi do równań

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(0)}(t), \qquad (20.17)$$

gdzie, zgodnie z (20.16) mamy $C_n^{(0)}(t) = C_n(t_0)$, czyli współczynniki rozkładu początkowego. Ogólniej zaś, w *j*-otym kroku iteracji mamy równania

$$\frac{d}{dt} C_m^{(j)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(j-1)}(t).$$
(20.18)

Aby wykonać *j*-oty krok, trzeba najpierw scałkować równania kroku poprzedniego. Jest to więc procedura żmudna i skomplikowana. Cechą procedury iteracyjnej jest to, że w kroku zerowym w ogóle nie uwzględniamy oddziaływania. Krok pierwszy (20.17) wprowadza już oddziaływanie V(t) – uzyskane $C_m^{(1)}(t)$ zależeć będzie od V(t) w pierwszej potędze. Krok drugi, w równaniu dla $C_m^{(2)}$ po prawej stronie zawierać będzie element macierzowy $\langle n | V(t) | q \rangle$ i $C_q^{(1)}(t)$, które jest już proporcjonalne do V(t). Wobec tego $C_m^{(2)}(t)$ będzie zależeć od oddziaływania w drugiej potędze. A zatem w (20.18) – w *j*-otym kroku, V(t) występować będzie w *j*-otej potędze.

W praktyce często wystarczy posłużyć się jedynie pierwszym krokiem iteracyjnym. W dalszych rozważaniach tak też postąpimy, co pozwoli uniknąć wzrastającej komplikacji kolejnych kroków. Ograniczymy się więc do analizy równania (20.17).

Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Badamy równanie (20.17), w który dla prostoty (bez straty ogólności) kładziemy $t_0 = 0$

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t} C_n(0), \qquad (20.19)$$

Równanie to nietrudno jest scałkować

$$C_m^{(1)}(t) = C_m^{(1)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt_1 \ e^{i\omega_{mn}t_1} \langle m | V(t_1) | n \rangle C_n(0), \qquad (20.20)$$

przy czym $C_m^{(1)}(t_0)$ to warunek początkowy. Niech teraz stan początkowy będzie stanem $|\psi_0 = |p\rangle$. Wobec tego, według (20.15) mamy $C_n(0\rangle = \delta_{np})$ i z (20.20) dostajemy

$$C_m^{(1)}(t) = \delta_{mp} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \ e^{i\omega_{mp}t_1} \langle m | V(t_1) | p \rangle.$$
(20.21)

Zgodnie z przeprowadzoną powyżej dyskusją $C_{m\neq p}^{(1)}(t)$ jest (przybliżoną) amplitudą prawdopodobieństwa przejścia $|p\rangle \longrightarrow |m\rangle$ zachodzącego pod wpływem oddziaływania V(t). Wobec tego możemy napisać

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \left| C_m^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 \ e^{i\omega_{mp}t_1} \left\langle m \,|\, V(t_1) \,|\, p \right\rangle \right|^2, \tag{20.22}$$

Wyrażenie to stanowi poszukiwane prawdopodobieństwo przejścia (o ile tylko nie znikają elementy macierzowe $\langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_p \rangle$) ze stanu $| p \rangle$ w chwili $t_0 = 0$, do stanu $| m \rangle$ w chwili $t > t_0$. Przejścia te są powodowane zewnętrznym zaburzeniem. Energia układu nie jest stała, po wpływem oddziaływania przestaje on być stacjonarny. Układ może absorbować energię z zewnętrznego pola i może doń energię emitować. Dyskusją tych procesów zajmiemy się nieco dalej.

Prawdopodobieństwo (20.22) jest rezultatem przybliżenia pierwszego rzędu. Trzeba oczywiście zbadać zakres stosowalności przybliżenia. Porównanie ścisłego równania (20.13) i przybliżonego (20.19) pokazuje, że współczynnik $C_n(t)$ w dość "'brutalny"' sposób zamieniliśmy na jego przybliżenie zerowego rzędu: $C_n^{(0)}(t) = C_n(0) = \delta_{np}$. Możemy sądzić, że jeśli przedział czasu $t - t_0$ jest krótki na tyle, że $C_n(t)$ mało się różni od $C_n(0)$, to nasze przybliżenie jest sensowne. Trzeba jednak to zbadać dokładniej. Ponadto z (20.21) widzimy, że

$$P^{(1)}(p,t|p,0) = \left| 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle p | V(t_1) | p \rangle \right|^2, \qquad (20.23)$$

gdzie $\omega_{pp} = 0$, jest prawdopodobieństwem tego, że układ pozostanie w stanie początkowym $|p\rangle$. Nie jest oczywiste, czy (w pierwszym rzędzie) wszystkie prawdopodobieństwa (20.22) i (20.23) sumują się do jedynki. Ponownie więc zachodzi potrzeba zbadania zakresu stosowalności przybliżeń.

Formuła (20.22) jest w zasadzie gotowa do zastosowań (przy milczącym założeniu jej stosowalności). Wystarczy określić niezaburzony (nieoddziałujący) układ fizyczny, to jest podać jego hamiltonian H_0 oraz jego stany i wartości własne, a także zadać postać hamiltonianu oddziaływania V(t). Wówczas za pomocą wzoru (20.22) (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) można obliczać i badać prawdopodobieństwo przejścia $P^{(1)}(p,t|p,t_0)$. Pewne przykłady zastosowania i dyskusji wyrażenia (20.22) na prawdopodobieństwo przejścia można znaleźć w literaturze i w Uzupełnieniach. W naszych dalszych rozważaniach skoncentrujemy się na omówieniu pewnego szczególnego, lecz bardzo ważnego przykładu.

20.2 Zaburzenie harmoniczne

20.2.1 Prawdopodobieństwo przejścia

Rozważymy tu oddziaływanie, które ma postać

$$V(t) = \frac{1}{2} \left(W e^{i\omega t} + W^{\dagger} e^{-i\omega t} \right)$$
(20.24)

gdzie operatory Wora
z W^\dagger nie muszą być hermitowskie. Przyjmiemy, że są one niezależne od czasu, tj.:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial W^{\dagger}}{\partial t} = 0. \tag{20.25}$$

Zauważmy jednak, że V(t) określone w (20.24) jest (jako całość) operatorem hermitowskim, jakim być powinno, jest to bowiem hamiltonian oddziaływania układu z otoczeniem.

Dyskusję przeprowadzimy w oparciu o formułę (20.22), w której podstawimy oddziaływanie (20.24). Otrzymujemy

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 \langle m | \frac{1}{2} \left(W e^{i\omega t_1} + W^{\dagger} e^{-i\omega t_1} \right) | p \rangle e^{i\omega_{mp} t_1} \right|^2$$

$$= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mp} + \omega)t_1} + \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{mp} - \omega)t_1} \right|^2$$
(20.26)

Obliczenie całek jest bardzo proste. Wspólny dla obu całek czynnikima moduł równy 1, otrzymujemy zatem

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mp} + \omega)t}}{\omega_{mp} + \omega} + \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{mp} - \omega)t}}{\omega_{mp} - \omega} \right|^2.$$

$$(20.27)$$

Rozważmy składnik wewnątrz modułu

$$\frac{1 - e^{i\Omega t}}{\Omega} = \frac{e^{i\Omega t/2}}{\Omega} \left(e^{-i\Omega t/2} - e^{i\Omega t/2} \right)$$
$$= \frac{i}{\frac{1}{2}\Omega} e^{i\Omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$$
(20.28)

Czynnik $i \ ({\rm o \ module \ } 1)$ ponownie nie daje wkładu, zatem

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = = \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{e^{i(\omega_{mp}+\omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp}+\omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp}+\omega)t\right] + \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \frac{e^{i(\omega_{mp}-\omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp}-\omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp}-\omega)t\right] \right|^2.$$
(20.29)

Czynnik $e^{i\omega_{mp}t/2}$ można wyłączyć, ma on moduł równy jedności. Dostajemy więc

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = = \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle m | W | p \rangle \frac{e^{i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp}+\omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp}+\omega)t\right] \right. + \left. \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \frac{e^{-i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp}-\omega)} \sin\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp}-\omega)t\right] \right|^2.$$
(20.30)

Obliczenie pozostałego modułu nie jest trudne, w rezultacie formułę (20.30) zapisujemy w postaci

$$P^{(1)}(m,t|p,0) =$$

$$= \frac{1}{4\hbar^{2}} \left\{ \left| \langle m | W | p \rangle \right|^{2} \frac{\sin^{2} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} + \omega \right) t \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} + \omega \right) \right]^{2}} + \left| \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \right|^{2} \frac{\sin^{2} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right) t \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right) \right]^{2}} + 2 \operatorname{Re} \left[\langle m | W | p \rangle \langle m | W^{\dagger} | p \rangle^{*} e^{i\omega t} \right] \right]$$

$$\times \frac{\sin \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} + \omega \right) t \right]}{\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} + \omega \right) t \right]} \frac{\sin \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right) t \right]}{\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right)} \right\}.$$

$$(20.31)$$

Aby przedyskutować otrzymane (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) wyrażenie (20.31) dla prawdopodobieństwa przejścia powinniśmy przebadać i omówić własności dwóch funkcji pomocniczych

$$f_t(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = g_t^2(x), \qquad g_t(x) = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)}, \qquad (20.32)$$

w których czas t pełni rolę parametru. Zanim jednak przejdziemy do dyskusji powyższych funkcji, poczynimy pewne uwagi dotyczące formuły (20.31).

Po pierwsze zauważmy, że dla zaburzenia (oddziaływania) cosinusoidalnego

$$V(t) = \frac{W_c}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) = W_c \cos \omega t, \qquad (20.33)$$

mamy (porównując z (20.24) $W = W^{\dagger} = W_c$. Wówczas wszystkie trzy kwadraty modułów elementów macierzowych redukują się do jednego wyrażenia. Formułę (20.31) możemy więc zapisać w postaci

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{|\langle m | W_c | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \times \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega)\right]^2} + \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega)\right]^2} + 2\cos \left(\omega t\right) \frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t\right]}{\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega)} \frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) t\right]}{\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega)} \right\}.$$

$$(20.34)$$

Po drugie, dla zaburzenia stałego w czasie kładziem
y $\omega=0.$ Wtedy $V(t)=W_c$ i ze wzoru (20.34) otrzymujemy

$$P^{(1)}(m,t|p,0) \xrightarrow{V(t) \to W_c = const.} \frac{|\langle m | W_c | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}\right)^2}.$$
 (20.35)

Dokładnie ten sam rezultat otrzymamy kładąc w (20.31) $\omega = 0$ oraz $W = W^{\dagger} = W_c$.

20.2.2 Własności funkcji pomocniczych

Funkcja $f_t(x)$

Przede wszystkim stwierdzamy, że stosując do $f_t(x)$ dwukrotnie regułę de L'Hospitala,

$$f_t(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \xrightarrow[x \to 0]{} t^2.$$
(20.36)

Badana funkcja ma więc w x = 0 ostry pik, tzw. pik centralny. Wykres tej funkcji jest przedsta-



Rys. 20.1: Wykres funkcji $f_t(x)$ określonej wzorem (20.32). Na wykresie przyjętot=4.

wiony na rysunku 20.1. Zera licznika (dla $x \neq 0$) są zerami funkcji $f_t(x)$ i jednocześnie lokalnymi minimami. Zera te odpowiadają

$$xt/2 = \pm k\pi, \ (k = 1, 2, ...),$$
 (20.37)

czyli $x_k = \pm 2k\pi/t$. Zero najbliższe pikowi centralnemu, to $x = \pm 2\pi/t$. Im większy parametr t, tym wyższe i węższe jest maksimum centralne. Jego szerokość jest dobrze oszacowana przez

$$\Delta x = 2\pi/t. \tag{20.38}$$

Kolejne zera rozdzielają boczne maksima lokalne, które mają stałą szerokość rzędu π/t (odległość między zerami wynosi $2\pi/t$). Położenie maksimów lokalnych można znaleźć w sposób ścisły. Nie

będą nam one jednak potrzebne. Poprzestaniemy na stwierdzeniu, że maksima te znajdują się w pobliżu punktów $x_k = \pm (2k + 1)\pi)/t$, (k = 1, 2, 3, ...), odpowiadających maksymalnym wartościom licznika funkcji $f_t(x)$.

Oszacuj
my stosunek wysokości maksimum centralnego funkcji $f_t(\boldsymbol{x})$ do wysokości pierwszego maksimum bocznego

$$\frac{\text{max. centr.}}{\text{max. boczne}} \approx \frac{f_t(0)}{f_t(3\pi/t)} = \frac{t^2}{(\frac{1}{2}x_1)^{-2}} \\ = t^2 \cdot \frac{x_1^2}{4} = t^2 \cdot \frac{9\pi^2}{4t^2} = \frac{9\pi^2}{4} \approx 22.2.$$
(20.39)

Zwróćmy przy tym uwagę, że proporcja ta nie zależy od wartości parametru t. Następne maksima szybko maleją Ich proporcje do maksimum centralnego także nie zależą od t.

Na zakończenie badania własności funkcji $f_t(x)$ rozważymy jeszcze całkę (z funkcji parzystej)

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 2 \int_{0}^{\infty} dx \ \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 4 \int_{0}^{\infty} d\left(\frac{x}{2}\right) \ \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 4 \int_{0}^{\infty} dy \ \frac{\sin^2\left(yt\right)}{y^2} = 4 \cdot \frac{\pi t}{2} = 2\pi t.$$
(20.40)

co łatwo sprawdzić, odwołując się do tablic całek oznaczonych. Jeżeli pole pod pikiem centralnym przybliżymy za pomocą trójkąta, to pole przez niego ograniczone jest równe $\frac{1}{2}(4\pi/t)t^2 = 2\pi t$. Wartość całki (20.40) pochodzi więc przede wszystkim od pola pod pikiem centralnym. Dla dużych t przyczynki do całki (20.40) pochodzące od maksimów bocznych stają się zaniedbywalnie małe.

Niech teraz G(x) będzie dowolną funkcją, która jest określoną i wolnozmienna w otoczeniu x = 0. Rozważmy teraz całkę

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ G(x) \ f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ G(x) \ \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2}.$$
 (20.41)

Jeśli t jest dostatecznie duże, to funkcja $f_t(x)$ jest dobrze przybliżona tylko przez pik centralny, który jest bardzo wysoki i bardzo wąski. Funkcja G(x) jest wolno zmienna w okolicach x = 0, więc jej wartość przybliżymy przez G(0) i całkę (20.41) zapiszemy jako

$$J(t) \approx G(0) \int_{-\infty}^{\infty} dx \; \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \; = \; G(0) \cdot 2\pi t, \tag{20.42}$$

gdzie skorzystaliśmy z (20.40). Wnioskujemy teraz, że

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \cdot \frac{1}{t} \longrightarrow 2\pi\delta(x).$$
(20.43)

A więc funkcja $f_t(x)/t$, dla dużych parametrów t, jest przybliżeniem delta funkcji Diraca.



Rys. 20.2: Wykresy funkcji $g_t(\omega_{mp}\pm\omega)$. Obie funkcje są wykreślone tylko w okolicach ich maksimów centralnych. Funkcja $g_t(\omega_{mp}+\omega)$ (linia ciągła) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} + \omega = 0$, tj. dla $\omega = -\omega_{mp}$. Funkcja $g_t(\omega_{mp} - \omega)$ (linia przerywana) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} - \omega = 0$, tj. dla $\omega = \omega_{mp}$.

Funkcja $g_t(x)$

Badanie własności funkcji $g_t(\boldsymbol{x})$ przebiega bardzo podobnie. Maksimum centralne funkcji $g_t(\boldsymbol{x})$ to

$$g_t(x) = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)} \xrightarrow[x \to 0]{} t.$$
(20.44)

Zera funkcji $g_t(x)$ pokrywają się oczywiście z zerami funkcji $f_t(x)$. Nie ma tu specjalnej potrzeby rozważać szczegółów. Ograniczymy się do krótkiej dyskusji iloczynu

$$g_t(\omega_{mp} + \omega)g_t(\omega_{mp} - \omega), \qquad (20.45)$$

występującego w wyrażeniach (20.31) i (20.34) na prawdopodobieństwo przejścia. Każdy z czynników ma maksimum centralne dla $x = \omega_{mp} \pm \omega = 0$, a więc dla $\omega = \pm \omega_{mp}$. Rysunek 20.2 przedstawia wykresy (jako funkcji zmiennej ω) obu czynników oddzielnie. Jeżeli tylko czas tjest dostatecznie długi, to maksima obu czynników są dobrze rozdzielone (szerokość każdego z maksimów jest rzędu $2\pi/t$). W takim przypadku iloczyn (20.45) jest zawsze bardzo mały, bo gdy jeden z czynników jest znaczący, to drugi jest już zaniedbywalnie mały. A zatem iloczyn (20.45) jest zaniedbywalnie mały, jeśli tylko szerokość odpowiednich pików centralnych jest mała w porównaniu z ich z odległością pomiędzy nimi. Warunkiem pozwalającym zaniedbać iloczyn (20.45) jest więc

$$\frac{2\pi}{t} \ll 2 \left| \omega_{mp} \right|, \tag{20.46}$$

bowiem 2 $|\omega_{mp}|$ to odległość między pikami centralnymi obu czynników. Warunek (20.46) zapiszemy jako

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{mp}|}.$$
(20.47)

Warunek ten, określający możliwość zaniedbania trzeciego składnika w wyrażeniu (20.31) wykorzystamy w dalszej dyskusji prawdopodobieństwa przejścia pod wpływem zaburzenia harmonicznego.

254

20.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia. Przybliżenie rezonansowe

Przybliżenie rezonansowe

Wracamy do dyskusji prawdopodobieństwa przejścia danego wzorem (20.31). Zakładamy, że zaburzenie nie jest stałe w czasie, czyli $\omega \neq 0$. Analizując konkretne przejście $|p\rangle \rightarrow |m\rangle$ pomiędzy stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego wybieramy (ustalamy) pewną częstość ω_{mp} . Zależy ona od charakteru układu niezaburzonego, więc na ogół nie mamy wpływu na jej wartość. Z drugiej strony, częstość $\omega \neq 0$ charakteryzuje zaburzenie, możemy zatem uważać ją za zmienny parametr, który możemy regulować ustalając warunki doświadczenia. Do analizy przypadku $\omega = 0$ wrócimy w dalszej części rozdziału. Z własności funkcji pomocniczych wynika, że jeśli czas t jest dostatecznie długi (spełniony jest warunek (20.47)), to trzeci składnik wzoru (20.31) jest zaniedbywalny i wtedy

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega)\right]^2} + \frac{|\langle m | W^{\dagger} | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega)\right]^2}.$$
(20.48)

Dokonaliśmy więc przybliżenia polegającego na założeniu, że maksima centralne funkcji pomocniczych są wąskie i dobrze rozdzielone. Przybliżenie to nazwiemy rezonansowym. Dodatkowe uzasadnienie tej nazwy wynika z zastosowania przejścia granicznego (20.43) do obu członów powyższego wyrażenia. Dla dostatecznie długich czasów t otrzymujemy wówczas

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{\left|\langle m | W | p \rangle\right|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \, \delta(\omega_{mp} + \omega) + \frac{\left|\langle m | W^{\dagger} | p \rangle\right|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \, \delta(\omega_{mp} - \omega).$$
(20.49)

Wynik ten jest niepokojący, botjest duże, a prawdopodobieństwo nie może przekraczać jedności. Dlatego lepiej jest wprowadzić

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{d}{dt} P^{(1)}(m,t|p,0)$$

$$= \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle m | W | p \rangle|^2 \, \delta(\omega_{mp} + \omega)$$

$$+ \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle m | W^{\dagger} | p \rangle|^2 \, \delta(\omega_{mp} - \omega).$$
(20.50)

Wielkość $p^{(1)}(m|p)$ nazwiemy prawdopodobieństwem przejścia na jednostkę czasu. Obecność $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ sprawia, że tylko te przejścia dla których

$$\omega = |\omega_{mp}| = \frac{|E_m^{(0)} - E_p^{(0)}|}{\hbar}, \qquad (20.51)$$

mają niezerowe prawdopodobieństwo przejścia. Warunek ten interpretujemy jako zasadę zachowania energii: kwant pola oddziaływania o energii równej $\hbar\omega$ wymusza tylko takie przejścia, dla których zachowana jest energia. Innymi słowy, zmiana energii układu poddanego zaburzeniu jest

równa energii kwantu pola oddziałującego na układ. Dlatego właśnie poczynione przybliżenie nazywamy rezonansowym.

Mimo formalnej elegancji i stosunkowo jasnej interpretacji fizycznej, do wyrażenia (20.50) należy podchodzić ze sporą dozą ostrożności. Wynika to, po pierwsze z faktu, że $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ jest dystrybucją, a nie funkcją liczbową. Dlatego też delt tych trzeba się jakoś pozbyć przez odpowiednie uśredniania, co najlepiej omówić na przykładach. Po drugie, ograniczając się do pierwszej iteracji mówiliśmy, że obliczane prawdopodobieństwa powinny być małe (w porównaniu z jednością), co ograniczało nasze rozważania do czasów krótkich. Relacja (20.50) odpowiada dużym czasom, więc trzeba jakoś pogodzić dwa sprzeczne na pozór warunki, które powinien spełniać czas t. Ponownie stwierdzamy, że musimy przeprowadzić staranną dyskusję dokonanych przybliżeń. Dyskusję taką przeprowadzimy nieco dalej.

Przed dalszą dyskusją wyrażenia (20.48) zauważmy, że dla zaburzenia cosinusoidalnego (20.33) mamy $W = W^{\dagger} = W_c$. W tym wypadku oba elementy macierzowe występujące w formułach (20.48)–(20.50) są jednakowe.

Interpretacja fizyczna: emisja i absorpcja

W powyższej, dość formalnej dyskusji, traktowaliśmy częstość ω jako zmienną, od której zależy kształt funkcji pomocniczej $f_t(\omega_{mp}\pm\omega)$. Częstość ω ma jednak sens fizyczny częstości zaburzenia, dlatego też sensowne jest zakładać $\omega > 0$, co pozwala przeprowadzić dalszą dyskusję warunków dominacji pierwszego lub drugiego składnika w wyrażeniu (20.48) dla prawdopodobieństwa przejścia. Przyjmiemy ponadto, że warunek (20.47) jest spełniony. Maksima centralne obu składników są odległe, każdy z nich dominuje w otoczeniu swego maksimum, gdzie drugi jest zaniedbywalnie mały.

Pierwszy składnik w (20.48) zdecydowanie dominuje jeśli $\omega \approx -\omega_{mp}$. Wobec tego mamy

$$\omega \approx -\frac{E_m^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0.$$
 (20.52)

Warunek ten oznacza, że $E_p^{(0)} > E_m^{(0)}$. Energia stanu początkowego jest większa niż energia stanu końcowego. Odpowiada to przejściu "w dół" skali energetycznej. Układ poddany zewnętrznemu zaburzeniu musi zmniejszyć, czyli wyemitować energię, aby przejść do stanu o mniejszej (niższej) energii, co ilustruje lewa część rysunku 20.3. Pierwszy składnik w (20.48) dominuje, a drugi jest bardzo mały i można go zaniedbać. A więc otrzymujemy prawdopodobieństwo przejścia

$$P_{em}^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega)\right]^2},$$
(20.53)

które nazwiemy prawdopodobieństwem emisji.

Drugi człon w (20.48) jest dominujący jeżeli $\omega \approx \omega_{mp}$, czyli gdy

$$\omega \approx \frac{E_m^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0.$$
 (20.54)

więc $E_m^{(0)} > E_p^{(0)}$. Energia stanu końcowego jest większa niż energia stanu początkowego. Układ musi zaabsorbować energię, aby przejść ze stanu $|p\rangle$ o niższej energii, do stanu $|m\rangle$ o większej energii. Jest to proces absorpcji, przedstawiony schematycznie w prawej części rysunku 20.3. W tym wypadku, pierwszy człon wyrażenia (20.48) jest zaniedbywalny, zatem prawdopodobieństwo



Rys. 20.3: Schematyczna ilustracja procesów emisji i absorpcji. W procesie emisji układ wypromieniowuje na zewnątrz kwant pola oddziaływania o energii $\hbar\omega = E_p^{(0)} - E_m^{(0)}$. W przypadku absorpcji układ pochłania z zewnątrz kwant o energii $\hbar\omega = E_m^{(0)} - E_p^{(0)}$.

absorpcji wynosi

$$P_{abs}^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{\left| \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \right|^{2}}{4\hbar^{2}} \cdot \frac{\sin^{2} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) \right]^{2}}.$$
(20.55)

W obu omawianych przypadkach (przy tych samych zastrzeżeniach co poprzednio) możemy dokonać przejścia granicznego jak w (20.48)–(20.50). Dostajemy wówczas prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W | p \rangle|^2}{2\hbar^2} \, \delta(\omega_{mp} + \omega), \qquad (20.56a)$$

$$p_{abs}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi \left| \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \right|^2}{2\hbar^2} \, \delta(\omega_{mp} - \omega).$$
(20.56b)

Ponownie zauważamy, że przy zaburzeniu cosinusoidalnym $W = W^{\dagger} = W_c$ i elementy macierzowe w prawdopodobieństwach emisji i absorpcji są jednakowe.

Formułami (20.53) i (20.55) posługujemy się w praktycznych obliczeniach dlatego też, jak już wskazywaliśmy, wymagają one dalszej dyskusji.

20.2.4 Zaburzenie stałe w czasie

W praktycznych zastosowaniach mamy czasem $V(t) = W_0 = const.$ Zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejść, których prawdopodobieństwo dane jest wzorem (20.35):

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}\right)^2}.$$
(20.57)

Stosując przejście graniczne (20.43) otrzymamy

$$P^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot 2\pi t \,\delta(\omega_{mp}), \qquad (20.58)$$

więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu po d wpływem stałego zaburzenia wynosi

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle m | W_0 | p \rangle|^2 \,\delta(\omega_{mp}).$$
(20.59)

W tym wypadku trudno mówić o emisji czy absorpcji. $\delta(\omega_{mp})$ wskazuje, że energia jest zachowana. Czyli zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejść $|p\rangle \rightarrow |m\rangle$ pomiędzy stanami o tej samej energii. Zwróćmy uwagę, że wyrażenia (20.57) i (20.59) różnią się od odpowiednich formuł dla zaburzenia cosinusoidalnego o czynnik 4.

20.2.5 Szerokość rezonansu i zasada nieoznaczoności

Ścisłe zachowanie energii, jak we wzorach (20.56) jest rezultatem przejścia do granicy bardzo długich czasów (mówiąc precyzyjnie $t \to \infty$). Przejście takie jest bardziej formalnym krokiem matematycznym, niż fizycznie uzasadnioną procedurą. Wzory (20.53) i (20.55) są fizycznie bardziej uzasadnione. Wykres przedstawiony na rysunku 20.1 pozwala przeprowadzić następujące rozumowanie. Prawdopodobieństwo emisji lub absorpcji jest znaczące, jeżeli "'siedzimy"' w okolicach centrum piku, okolicach o rozmiarze rzędu szerokości rezonansu, a więc jeśli

$$\Delta \mid \omega \pm \omega_{mp} \mid \approx \frac{2\pi}{t}.$$
(20.60)

Im czas t jest dłuższy, tym szerokość rezonansu jest mniejsza.

Rozważmy teraz następujące doświadczenie. Za pomocą zaburzenia harmonicznego o częstości ω , którą możemy regulować, chcemy zmierzyć różnicę energii $\hbar\omega_{mp} = E_m^{(0)} - E_p^{(0)}$ (absorpcja). Jeżeli częstość ω jest znacząco różna od ω_{mp} , to prawdopodobieństwo absorpcji jest zaniedbywalnie małe. Zmieniając stopniowo ω możemy coraz lepiej dostrajać się do rezonansu. A więc $\Delta E = \hbar\omega - (E_m^{(0)} - E_p^{(0)})$ będzie coraz bliższa rezonansowi, czyli coraz mniejsza. Jeżeli ΔE "trafi" w szerokość rezonansu to prawdopodobieństwo absorpcji stanie się znaczące. Jeśli więc

$$\Delta E \approx \frac{2\pi}{t} \hbar, \tag{20.61}$$

to proces absorpcji będzie zachodzić. Oznacza to, że za pomocą oddziaływania o częstości $\omega,$ działającego przez czast,mierzymy energię z dokładnością taką, że

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \tag{20.62}$$

Wydłużając czas pomiaru osiągamy lepszą dokładność pomiaru energii (niepewność ΔE maleje), bowiem rezonans się zwęża.

Uzyskane związki przypominają relację nieoznaczoności energia–czas. Należy jednak stwierdzić, że tutaj czas t jest parametrem narzuconym z zewnątrz, a nie charakterystycznym czasem swobodnej ewolucji układu fizycznego.

20.2.6 Warunki stosowalności

Wprowadzając przybliżenie rezonansowe stwierdziliśmy, że warunkiem jego stosowalności jest dobre rozdzielenie pików centralnych, co sprowadziło się do warunku (20.47), tj. do żądania aby

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{mp}|},\tag{20.63}$$

czyli do żądania, aby czas działania zaburzenia był dostatecznie długi. Ponieważ częstość zaburzenia jest bliska $|\omega_{mp}|$, więc warunek (20.63) możemy sformułować tak: czas trwania zaburzenia

musi być na tyle długi, aby zaburzenie wykonało wiele oscylacji – aby było rzeczywiście zaburzeniem harmonicznym.

Z drugiej strony, omawiając ograniczenie się do pierwszego kroku iteracji mówiliśmy, że czas t
 musi być na tyle krótki, aby otrzymane prawdopodobieństwo przejścia było małe w porównaniu z jednością. Warunek ten jest oczywisty, jeśli zauważymy, że dla zaburzenia cosinus
oidalnego i dla ścisłego rezonansu prawdopodobieństwo (20.53) lub (20.55) redukuje się do

$$P_{em}^{(1)}(m,t|p,0) \xrightarrow{\omega = \omega_{mp}} \frac{\left|\langle m | W_c | p \rangle\right|^2}{4\hbar^2} \cdot t^2.$$

$$(20.64)$$

A zatem t nie może być zbyt duże, bo prawdopodobieństwo nie może być dowolnie duże. Na podstawie (20.64) widzimy, że sensowne jest żądać, aby

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W_c | p \rangle|}.$$
(20.65)

Jeśli więc zaburzenie jest "małe", to mały mianownik w (20.65) sprawia, że ograniczenie to nie jest zbyt silne. Warunki (20.63) i (20.65) muszą być jednak zgodne, a więc

$$\frac{1}{|\omega_{mp}|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W | p \rangle|}.$$
(20.66)

Stąd oczywiście wynika warunek

$$|\langle m | W | p \rangle| \ll \hbar | \omega_{mp} |, \qquad (20.67)$$

który nadaje sens "małości" zaburzenia: energie związane z zaburzeniem, określone elementem macierzowym z lewej, powinny być małe w porównaniu z odstępami pomiędzy poziomami energetycznymi układu niezaburzonego (nieoddziałującego).

Na zakończenie dyskusji poczyńmy jeszcze pewne dodatkowe uwagi dotyczące stosowalności dokonanych przybliżeń.

- Ścisłe zbadanie stosowalności rachunku zaburzeń (iteracji tylko pierwszego rzędu) powinno także dotyczyć wyrazów wyższego rzędu. Należałoby zbadać, czy np. wyrazy drugiego rzędu różnią się od wyrazów rzędu pierwszego. Aby przybliżenie było uzasadnione, wyrazy rzędu drugiego powinny być znacznie mniejsze od wyrazów pierwszego rzędu. Udzielenie odpowiedzi na to pytanie jest trudne, bowiem wyrazy wyższych rzędów zawierają elementy macierzowe inne niż tylko $\langle m | W | p \rangle$. Warunek (20.65) jest konieczny, ale ściśle rzecz biorąc, nie musi być wystarczający. Na ogół więc nie wystarczy żądać spełnienia warunku (20.65) tylko dla jednego elementu macierzowy. Inne elementy macierzowe $\langle k | W | n \rangle$ też muszą spełniać pewne dodatkowe warunki, których jednak nie będziemy tu omawiać.
- Czas trwania zaburzenia musi być z jednej strony krótki (stosowalność pierwszego rzędu rachunku zaburzeń), a z drugiej strony dostatecznie długi, by stosowalne było przybliżenie rezonansowe. Muszą więc być spełnione oba człony warunku (20.66). Gdy mówimy "czas dostatecznie długi" to mamy na myśli stosowalność przybliżenia rezonansowego. Wtedy też możemy w przybliżeniu zastosować relację (20.43). Niestosowalność przybliżenia rezonansowego (zbyt krótki czas) oznacza, że w wyrażeniu (20.31) dla prawdopodobieństwa przejścia trzeci człon (o charakterze interferencyjnym) nie może być pominięty.
- Jeśli zaburzenie jest niezależne od czasu, to wtedy stosuje się wzór (20.35) i przybliżenie rezonansowe nie jest potrzebne, bowiem wtedy uwzględnione są wszystkie człony występujące w (20.31). Oczywiście w tym przypadku, pik centralny odpowiada $\omega_{mp} = 0$, co interpretujemy jako przejaw zasady zachowania energii.
- Dla długich czasów (niespełniających górnego ograniczenia (20.66)) musimy znaleźć jakieś inne metody obliczeń. Przykładem takich metod jest tzw. przybliżenie sekularne, które jest omówione w Uzupełnieniach.

20.2.7 Podsumowanie

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń obliczyliśmy prawdopodobieństwa przejść po między stanami własnymi $|\,p\,\rangle \; \leftrightarrow \; |\,m\,\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu, wywołane oddziaływaniem harmonicznym

$$V(t) = \frac{1}{2} (W e^{i\omega t} + W^{\dagger} e^{-i\omega t}).$$
(20.68)

Prawdopodobieństwo emisji (przejście w dół skali energetycznej) dane jest wzorem

$$P_{em}^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{|\langle m | W | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} + \omega)\right]^2},$$
(20.69)

natomiast prawdopodobieństwo absorpcji (przejście w górę skali energetycznej) to

$$P_{abs}^{(1)}(m,t|p,0) = \frac{\left| \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \right|^{2}}{4\hbar^{2}} \cdot \frac{\sin^{2} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{mp} - \omega \right) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{mp} - \omega) \right]^{2}}.$$
(20.70)

Zastosowane do emisji lub absorpcji przybliżenie rezonansowe uwzględnia (przybliżone) zachowanie energii tak, że niepewność (rozmycie) energii spełnia

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \tag{20.71}$$

Im dłuższy czas działania zaburzenia, tym mniejsze ΔE .

Jeśli możliwe jest (i uzasadnione) przejście $t \to \infty$ (20.43) (czas t jest dostatecznie długi), to wówczas możemy zastosować (20.43) i znaleźć prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi |\langle m | W | p \rangle|^2}{2\hbar^2} \ \delta(\omega_{mp} + \omega), \qquad (20.72a)$$

$$p_{abs}^{(1)}(m|p) = \frac{\pi \left| \langle m | W^{\dagger} | p \rangle \right|^2}{2\hbar^2} \, \delta(\omega_{mp} - \omega).$$
(20.72b)

Jeżeli zaburzenie jest cosinusoidalne, tj. gdy $W = W^{\dagger} = W_c$, wówczas elementy macierzowe występujące w powyższych formułach są wszystkie jednakowe.

Natomiast dla zaburzenia stałego w czasie mamy prawdopodobieństwo przejścia dane wzo-rem

$$P^{(1)}(m,t|p,0) \xrightarrow{V(t) \to W_0 = const.} \frac{|\langle m | W_0 | p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{mp}\right)^2}, \quad (20.73)$$

które w granicy dostatecznie długiego czasu (20.43) prowadzi do prawdopodobieństwa na jednostkę czasu danego wzorem

$$p^{(1)}(m|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle m | W_0 | p \rangle|^2 \,\delta(\omega_{mp}).$$
(20.74)

Zaburzenie stałe dopuszcza jedynie przejścia pomiędzy stanami o jednakowych energiach. Zwróćmy uwagę, że wyrażenie (20.74) jest bardzo podobne do wzorów (20.72). Różni się o dodatkowy czynnik 4 i odpowiada $\omega = 0$ – zerowej częstości zaburzenia.

20.3 Sprzężenie ze stanami z continuum

20.3.1 Dyskusja problemu



Rys. 20.4: Sprzężenie stanu dyskretnego $|p\rangle$ ze stanami continuum.

W naszych dotychczasowych rozważaniach stan końcowy $|m\rangle$ był stanem dyskretnym o ściśle określonej energii. Jednakże w wielu praktycznych zagadnieniach stan końcowy jest często jednym ze stanów leżących w obrębie grupy stanów tworzących bądź to continuum (widmo ciągłe), bądź zbiór bardzo wielu, bardzo blisko położonych stanów. Przykładem takiego procesu może być jonizacja atomu, gdy elektron absorbując energię z zewnątrz przechodzi ze stanu związanego (widmo energii dyskretne) do stanu swobodnego z widma ciągłego i odrywa się od reszty atomu pozostawiając jon dodatni. Przejścia w odwrotną stronę są możliwe (jon może wychwycić elektron i rekombinować), wymagają jednak nieco innych sposobów opisu. Dlatego skoncentrujemy się na omówieniu procesów typu absorpcji (przedstawionego na rysunku 20.4).

Aby opisać takie zjawiska przyjmijmy, że stany końcowe $|\beta\rangle$ mają pewną gęstość $g(E_{\beta})$ zależną od ich energii, taką, że $g(E_{\beta})dE_{\beta}$ mówi nam ile stanów mieści się w przedziale energii $(E_{\beta}, E_{\beta} + dE_{\beta})$. Gęstość stanów $g(E_{\beta})$ zdaje jednocześnie sprawę z ewentualnej degeneracji stanów końcowych.

Chcemy obliczyć prawdopodobieństwo przejścia ze stanu dyskretnego $|p\rangle$ do grupy stanów $|\beta\rangle$ zgrupowanych wokół stanu $|\beta_f\rangle$ o energii $E_{\beta f}$. Wyprowadzone powyżej prawdopodobieństwa przejść między stanami dyskretnymi potraktujemy jako pewne gęstości, które trzeba przesumować po stanach końcowych. Szukamy więc, w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, prawdopodobieństwa $P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0)$, które przedstawimy jako sumę

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \sum_{\beta \in D_f} P^{(1)}(\beta, t|p, 0), \qquad (20.75)$$

gdzie D_f to pewna dziedzina parametrów o centrum w β_f . Dziedzinę tę określimy dokładniej nieco dalej. Każdy z członów tej sumy jest prawdopodobieństwem typu (20.70). Obliczając sumę musimy uwzględnić, że stany wokół $|\beta_f\rangle$ są rozłożone z gęstością $g(E_\beta)$, dlatego też sumę zastępujemy całką

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta \ g(E_\beta) \ P^{(1)}(\beta, t|p, 0),$$
(20.76)

gdzie D_E to pewna dziedzina energii rozłożonych wokół $E_{\beta f}$. Do (20.76) możemy teraz podstawić prawdopodobieństwa (20.70). Kładąc dla prostoty $W = W^{\dagger} = W_c$ otrzymujemy

$$P_{F}^{(1)}(\beta_{f},t|p,0) = \frac{\xi}{4\hbar^{2}} \int_{E_{\beta}\in D_{E}} dE_{\beta} g(E_{\beta}) \left| \left\langle \beta \right| W_{c} \left| p \right\rangle \right|^{2} \times \frac{\sin^{2} \left[\left(\frac{E_{\beta}-E_{p}}{\hbar} - \omega \right) \frac{t}{2} \right]}{\frac{1}{4} \left(\frac{E_{\beta}-E_{p}}{\hbar} - \omega \right)^{2}}, \qquad (20.77)$$

gdzie czynnik $\xi = 1$ odpowiada zaburzeniu cosinusoidalnemu, zaś $\xi = 4$ i $\omega = 0$ zaburzeniu stałemu w czasie. Dalsze kroki sprowadzają się do obliczenia całki. Ostatni czynnik ma kształt funkcji pomocniczej $f_t(x)$ przy $x = (E_\beta - E_p)/\hbar - \omega$. Funkcja ta ma, jak wiemy, bardzo ostre maksimum w x = 0 (o ile czas t jest dostatecznie duży). Maksimum to odpowiada energii

$$E_{\beta f} = E_p + \hbar\omega. \tag{20.78}$$

261

Funkcja podcałkowa w (20.77) praktycznie znika gdy zmienna całkowania E_{β} istotnie różni się od wartości $E_{\beta f}$. Istotnie, to znaczy o więcej niż o szerokość maksimum (patrz (20.38)), a więc o więcej niż $\Delta E_{\beta}/\hbar \sim \pi/t$.

Załóżmy, że pozostałe czynniki pod całką w (20.77) są wolno zmienne w okolicach maksimum $E_{\beta f}$ ostatniego czynnika. Jeżeli więc czas t jest dostatecznie duży, to możemy zastosować przejście graniczne (20.43). Dzięki temu nasza całka sprowadza się do

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \frac{\xi}{4\hbar^2} \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta \ g(E_\beta) \left| \langle \beta | W_c | p \rangle \right|^2 \cdot 2\pi t \ \delta \left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right).$$
(20.79)

Ponieważ $\delta(x/a) = a\delta(x)$, więc pojawia się czynnik \hbar i mamy

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t | p, 0) = \xi \frac{\pi t}{2\hbar} |\langle \beta_f | W_c | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p + \hbar \omega), \qquad (20.80)$$

gdzie argument gęstości stanów końcowych zdaje sprawę z zachowania energii.

20.3.2 Złota reguła Fermiego

Prawdopodobieństwo (20.80) rośnie liniowo w czasie, dlatego jak poprzednio obliczmy pochodną i dostajemy prawdopodobieństwo przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta_f\rangle$ na jednostkę czasu

$$p_{F}^{(1)}(\beta_{f}|p) = \xi \frac{\pi}{2\hbar} |\langle \beta_{f} | W_{c} | p \rangle|^{2} g(E_{\beta f} = E_{p} + \hbar\omega), \qquad (20.81)$$

gdzie, jeszcze raz podkreślamy, obowiązuje zachowanie energii uwidocznione w argumencie gęstości $g(E_{\beta})$. Rezultat ten nazywamy *złotą regułą Fermiego* (stąd zresztą indeks "F") bardzo często spotykaną w praktycznych zastosowaniach.

Dla zaburzenia cosinusoidalnego mamy zatem złotą regułę Fermiego w postaci

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \left\langle \beta_f \left| W_c \right| p \right\rangle \right|^2 g(E_{\beta f} = E_p + \hbar \omega), \qquad (20.82)$$

co zachodzi dla $V(t) = W_c \cos \omega t$. Za jej pomocą można np. szacować prawdopodobieństwo jonizacji atomu pod wpływem fali elektromagnetycznej.

Złota reguła Fermiego bywa też przydatna do opisu zjawisk zachodzących pod wpływem zaburzenia niezależnego od czasu

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta_f | W_0 | p \rangle|^2 g(E_{\beta f} = E_p), \qquad (20.83)$$

przy czym $V(t) = W_0 = const.$. Relacja ta bywa przydatna na przykład przy analizie rozpraszania cząstek na stałym potencjale.

Podkreślamy, że złota reguła Fermiego jest formułą przybliżoną, wynikającą z rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Bardzo ważnym jej własnością jest jawne uwzględnienie zasady zachowania energii. Niezerowe prawdopodobieństwo mają tylko takie przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta\rangle$, w których zachowana jest energia. Fakt ten jest odzwierciedlony w argumentach gęstości $g(E_{\beta})$ stanów końcowych.

Rozdział 21

Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną

21.1 Prosta dyskusja zjawisk optycznych

21.1.1 Gęstość modów we wnęce

Rozważymy pole elektromagnetyczne we wnęce sześciennej o objętości $V = L^3$ (L to długość krawędzi wnęki). Pole takie można przedstawić jako superpozycję fal płaskich o postaci

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) = \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}}) \exp(i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}-i\omega t), \qquad (21.1)$$

gdzie $\omega = |\vec{\mathbf{k}}|c = kc$ jest związkiem dyspersyjnym wynikającym z równań Maxwella. Amplitudy $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{k}})$ są na ogół funkcjami wektora falowego $\vec{\mathbf{k}}$, czego jednak nie będziemy tutaj analizować. Pole musi spełniać warunki brzegowe, które dla fal płaskich można przyjąć jako tzw. warunki periodyczne

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{e}}_i L, t) = \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
(21.2)

Z relacji tych wynikają ograniczenia na dozwolone wektory falowe, które mogą być postaci

$$\vec{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{L} \left(n_x \vec{\mathbf{e}}_x + n_y \vec{\mathbf{e}}_y + n_z \vec{\mathbf{e}}_z \right), \tag{21.3}$$

gdzie n_i , (i = x, y, z) są liczbami całkowitymi. Dozwolone wektory falowe tworzą więc w trójwymiarowej przestrzeni sieć punktów o współrzędnych będących całkowitymi wielokrotnościami $2\pi/L$. Obszar, zwany komórką elementarną, o objętości $v_e = (2\pi/L)^3$, wokół każdego z punktów sieci wektorów $\vec{\mathbf{k}}$ jest więc "'niedostępny"' dla wektorów falowych innych niż dany.

Pole we wnęce jest na ogół superpozycją fal płaskich. Dlatego też w wielu praktycznych zastosowaniach musimy sumować pewne wielkości fizyczne po wszystkich możliwych modach pola, a więc po wszystkich wektorach falowych i po dwóch możliwych polaryzacjach. Obliczać więc musimy sumy typu

$$\langle G \rangle = \sum_{\vec{\mathbf{k}}} \sum_{\lambda} G(\vec{\mathbf{k}}, \lambda),$$
 (21.4)

gdzie $G(\vec{\mathbf{k}}, \lambda)$ jest pewną funkcją wektora falowego i polaryzacji (oznaczonych przez indeks $\lambda = 1, 2$). Suma taka przebiega po wszystkich węzłach sieci w przestrzeni $\vec{\mathbf{k}}$. Zamiast sumowania, możemy obliczać całkę po objętości w przestrzeni $\vec{\mathbf{k}}$, lecz wówczas musimy wynik podzielić przez objętość v_e – objętość komórki elementarnej. W ten sposób możemy np. obliczać liczbę modów

o określonej polaryzacji mających wektory falowe zawarte w kuli o promieniu $k = |\vec{\mathbf{k}}|$. Całka po objętości kuli (w przestrzeni $\vec{\mathbf{k}}$) podzielona przez v_e da wówczas poszukiwaną liczbę modów. Dodatkowe pomnożenie przez 2 sprawi, że obliczymy liczbę modów mających dowolną polaryzację i wektor falowy o długości mniejszej niż promień rozważanej kuli.

Stosując to rozumowanie do sumy (21.4) możemy napisać

$$\langle G \rangle = \frac{1}{v_e} \sum_{\lambda} \int d^3k \ G(\vec{\mathbf{k}}, \lambda) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k \ G(\vec{\mathbf{k}}, \lambda)$$
$$= \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \int_0^\infty k^2 \ dk \int d\Omega_{\vec{\mathbf{k}}} \ G(k, \Omega_{\vec{\mathbf{k}}}, \lambda).$$
(21.5)

Relacja ta przy określonej warunkami zadania funkcji $G(\mathbf{k}, \lambda)$ pozwala efektywnie obliczać potrzebne wielkości fizyczne charakteryzujące pola będące superpozycjami fal płaskich.

W pewnych warunkach całka (21.5) ulega znaczącym uproszczeniom. Jeżeli funkcja $G(\mathbf{\vec{k}}, \lambda)$ zależy jedynie od częstości $\omega = kc$ pola (a więc nie zależy od kąta bryłowego $\Omega_{\mathbf{\vec{k}}}$), to w (21.5) możemy scałkować po kątach, otrzymując w ten sposób

$$\langle G \rangle = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda} \int_0^\infty d\omega \, \frac{\omega^2}{c^3} \, G(\omega, \lambda),$$
(21.6)

gdzie zamieniliśmy, zgodnie ze związkiem dyspersyjnym, zmienną całkowania. Jeżeli dodatkowo funkcja G nie zależy od polaryzacji (a są dwie), to wyrażenie (21.6) upraszcza się dalej, dając

$$\langle G \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \ \omega^2 \ G(\omega).$$
 (21.7)

Łącząc relacje (21.4) i (21.7) dla szczególnego przypadku $G(\vec{\mathbf{k}}, \lambda) = G(\omega)$, możemy napisać

$$\langle G \rangle = \sum_{\vec{\mathbf{k}},\lambda} G(\omega) \longrightarrow \int_0^\infty d\omega \, V \, g(\omega) \, G(\omega),$$
 (21.8)

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}.$$
(21.9)

Wielkość $g(\omega)$ nazwiemy gęstością modów we wnęce. Mówi nam ona, ile modów o częstościach z przedziału ($\omega, \omega + d\omega$) przypada na jednostkę objętości wnęki. Wielkość $V g(\omega)$ informuje więc o liczbie modów przypadającej na jednostkowy przedział częstości. Można pokazać, że zarówno gęstość modów $g(\omega)$ jak i ich liczba $V g(\omega)$ nie zależą od kształtów wnęki.

Relacja (21.9), zawierająca gęstość modów pozwala więc łatwo zamienić sumę po wszystkich modach pola z pewnej funkcji częstości na całkę, co oczywiście znacznie upraszcza obliczenia.

21.1.2 Rozkład Plancka

Zasadniczy postulat Plancka polega na założeniu, że pole elektromagnetyczne ma naturę kwantową i fali o częstości ω odpowiadają kwanty (zwane fotonami) niosące energię o wartości

$$E = \hbar \omega. \tag{21.10}$$

Energia fali o określonej częstości jest całkowitą wielokrotnością energii pojedynczego fotonu. A więc mówimy, że fala to n fotonów o sumarycznej energii równej $n\hbar\omega$.

Rozważymy teraz tzw. promieniowanie termiczne, to jest pole elektromagnetyczne, które znajduje się w równowadze termodynamicznej z otoczeniem o ustalonej temperaturze T. Równowagę zapewnia oddziaływanie pola z otoczeniem (np. z atomami ciała tworzącego wnękę). Fotony pola ulegają absorpcji przez atomy wnęki, które jednocześnie emitują fotony, choć niekoniecznie o tej samej częstości. W układzie takim ustala się pewien stan dynamicznej równowagi. Jest to tzw. zagadnienie promieniowania ciała doskonale czarnego.

Pole we wnęce jest superpozycją fal o różnych częstościach. Skupmy na razie uwagę na modzie o pewnej częstości ω , a więc zawierającym fotony o energiach równych $\hbar\omega$. Fotony są stale pochłaniane i emitowane, dlatego nie możemy mówić o określonej liczbie fotonów o danej energii, a jedynie o prawdopodobieństwie znalezienia takiej, a nie innej ich liczby. Prawdopodobieństwo znalezienia n fotonów o energii $\hbar\omega$ każdy, zgodnie z zasadami fizyki statystycznej, dane jest za pomocą tzw. czynnika boltzmannowskiego

$$P_n(\omega) = \frac{\exp\left(-n\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-n\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)},$$
(21.11)

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna. Suma w mianowniku zapewnia normowanie prawdopodobieństwa do jedności. Suma ta jest po prostu szeregiem geometrycznym, którego przesumowanie daje

$$P_n(\omega) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] \exp\left(-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$
(21.12)

Znając rozkład prawdopodobieństwa $P_n(\omega)$ możemy bez trudu obliczyć wartość oczekiwaną (średnią) liczby fotonów w modzie o częstości ω

$$\langle n(\omega) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = (1 - e^{-x}) \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx},$$
 (21.13)

gdzie, dla wygody, tymczasowo oznaczyliśm
y $x=\hbar\omega/k_BT.$ Dalsze kroki obliczeń prowadzą do następującego rezultatu

$$\langle n(\omega) \rangle = (1 - e^{-x}) \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}$$

$$= (1 - e^{-x}) \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$= \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) - 1},$$

$$(21.14)$$

co przedstawia dobrze znany w fizyce statystycznej rozkład Bose-Einsteina.

Możemy teraz łatwo obliczyć jaka jest gęstość energii $w_T(\omega)$ pola elektromagnetycznego (będącego w równowadze termodynamicznej z otoczeniem o temperaturze T) przypadająca na przedział częstości (ω , $d\omega$). Dla modu o częstości ω gęstość energii jest po prostu iloczynem oczekiwanej liczby fotonów $\langle n(\omega) \rangle$ i energii pojedynczego fotonu $\hbar\omega$. Iloczyn ten trzeba jeszcze pomnożyć przez gęstość modów $g(\omega)$ (ich liczbę na przedział częstości, por. relacja (21.9)). Wobec tego poszukiwana gęstość energii to

$$w_T(\omega) = \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega g(\omega).$$
(21.15)

Podstawiając $\langle n(\omega) \rangle$ w/g (21.14) i $g(\omega)$, otrzymujemy

$$w_T(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1},$$
(21.16)

$$W = \int_0^\infty d\omega \ w_T(\omega) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi^2 c^3} \ \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}.$$
 (21.17)

Zamieniając zmienną całkowania i korzystając z tablic całek otrzymujemy prawo Boltzmanna–Stefana

$$W = \frac{k_B^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15\hbar^3 c^3} \, T^4.$$
(21.18)

Widzimy więc, że założenie o istnieniu fotonów – kwantów pola elektromagnetycznego jest kluczowe dla poprawnego opisu elementarnych zjawisk związanych z polem elektromagnetycznym i z jego oddziaływaniem z otoczeniem.

21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina



Rys. 21.1: Procesy zachodzące w atomie.

Liczba fotonów we wnęce zmienia się ze względu na oddziaływanie pola promieniowania z atomami ścianek. Fenomenologiczną teorię takich procesów przedstawił Einstein. Teoria ta pozwala jakościowo zrozumieć pewne podstawowe cechy omawianych zjawisk, choć w zasadzie nie wykorzystuje mechaniki kwantowej. Jej postulaty można jednak ściśle uzasadnić jedynie na gruncie teorii kwantowej. W dalszych rozważaniach skoncentrujemy uwagę na modach pola elektromagnetycznego o często-

ści ω . Założymy, że atomy oddziałujące z tymi modami, mają dwa poziomy energetyczne odpowiadające energiom E_1 i E_2 takim, że $E_2 - E_1 = \hbar \omega$, (patrz rys. 21.1). Liczby g_1 i g_2 oznaczają stopnie degeneracji odpowiednich poziomów. Przyjmiemy ponadto, że można wykluczyć procesy typu relatywistycznego (np. kreacja par cząstka-antycząstka). Warunek ten oznacza, że $\hbar \omega \ll m_e c^2$. Oznacza to, że rozważamy częstości w zakresie

$$\omega \gg 10^{21} \text{ Hz} \tag{21.19}$$

Światło widzialne zajmuje wąskie pasmo częstości w okolicach $5 * 10^{14}$ Hz, więc zakres częstości (21.19) jest szeroki. Wiele z niżej uzyskanych wniosków można stosować do pól o częstościach spoza omawianego przedziału. Odpowiednia analiza fizyczna wymaga jednak wtedy bardziej wyrafinowanego podejścia.

Wracamy do dyskusji promieniowania o częstości ω oddziałującego z atomami wnęki. Schemat na rysunku 21.1 przedstawia trzy typy procesów.

• Atom znajdujący się w stanie górnym (tj. wzbudzonym) $|2\rangle$ po upływie pewnego czasu spontanicznie (samoistnie) przechodzi do stanu dolnego (podstawowego) $|1\rangle$ emitując przy tym foton o częstości spełniającej zasadę zachowania energii

$$\hbar\omega = E_2 - E_1. \tag{21.20}$$

Efekt ten jest niezależny od tego, czy pole jest obecne czy też nie. Prawdopodobieństwo zajścia emisji spontanicznej w ciągu jednostki czasu oznaczymy przez A_{21} .

- Rozważmy teraz atom w stanie podstawowym. Przy braku pola wzbudzenie atomu nie jest możliwe, bowiem łamałoby to zasadę zachowania energii. W obecności pola proces taki może zajść: foton o energii (21.20) może zostać zaabsorbowany. Przyjmiemy, że prawdopodobieństwo procesu absorpcji (na jednostkę czasu) jest proporcjonalne do $W(\omega)$, tj. do gęstości energii pola. Oznaczymy je przez $B_{12}W(\omega)$, gdzie B_{12} jest tzw. współczynnikiem Einsteina.
- Oba powyższe zjawiska są intuicyjnie oczywiste. Nie jest jednak oczywiste, że obecność pola "'przyspiesza"' przejścia $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, czyli proces emisji. Einstein zapostulował, że zjawisko takie, zwane emisją wymuszoną zachodzi z prawdopodobieństwem $B_{21}W(\omega)$ na jednostkę czasu. Warto może wspomnieć, że emisja wymuszona jest odpowiedzialna za akcję laserową, tym samym ma fundamentalne znaczenie praktyczne, a nie tylko teoretyczne.

Trzy współczynniki Einsteina: A_{21} , B_{12} i B_{21} są tutaj określone w sposób niezależny od gęstości energii pola elektromagnetycznego. Zależą one natomiast od struktury atomów oddziałujących z polem. Ich obliczenia (na gruncie mechaniki kwantowej) przedstawimy w dalszych częściach tego rozdziału. Pokażemy też, że prawdopodobieństwa przejść (na jednostkę czasu) są proporcjonalne do gęstości energii pod warunkiem, że $W(\omega)$ jest w otoczeniu rezonansu atomowego $\hbar\omega = E_2 - E_1$ wolnozmienną funkcją częstości ω .

Trzy omówione procesy sprawiają, że liczby atomów w stanie wzbudzonym i podstawowym mogą się zmieniać. Niech N oznacza całkowitą liczbę atomów wnęki, N_1 liczbę atomów w stanie podstawowym, a N_2 w stanie wzbudzonym. Oczywiście zachodzi warunek: $N_1 + N_2 = N$, więc zmiany liczb atomów muszą spełniać relację

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}.$$
(21.21)

Rozważmy zmiany liczby N_1 . Może ona rosnąć ze względu na procesy emisji $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, zaś maleje ze względu na absorpcję. Wobec tego piszemy następujące równanie wynikające z prostego bilansu przejść

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} W(\omega) + N_2 [A_{21} + B_{21} W(\omega)].$$
(21.22)

Ilość procesów absorpcji jest tym większa, im więcej jest atomów w stanie podstawowym. Stąd pierwszy składnik w (21.22) jest proporcjonalny do N_1 . Analogicznie, procesy emisji są tym częstsze im więcej jest atomów w stanie wzbudzonym, dlatego też drugi człon jest proporcjonalny do N_2 . Współczynniki proporcjonalności w obu składnikach wynikają z przyjętych prawdopodobieństw odpowiednich przejść.

Równania kinetyczne (21.21) i (21.22) można całkować przy różnych warunkach początkowych. Nie będziemy tutaj tego robić, lecz skupimy się na dyskusji wspomnianego już stanu równowagi termodynamicznej. Poszczególne atomy absorbują i emitują fotony (a więc zmieniają swój stan $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, jednak ogólne liczby atomów w obu stanach: N_1 i N_2 nie ulegają zmianom. Na tym właśnie polega równowaga termodynamiczna. Wobec tego, w równowadze

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = 0, (21.23)$$

i równanie (21.22) redukuje się do

$$N_2[A_{21} + B_{21}w_T(\omega)] = N_1 B_{12}w_T(\omega), \qquad (21.24)$$

gdzie podstawiliśmy $W(\omega) = w_T(\omega)$ – gęstość energii pola odpowiadającą równowadze termodynamicznej w temperaturze T. W tej sytuacji stosunek N_1/N_2 (zgodnie z zasadami fizyki statystycznej) powinien być określony przez stosunek odpowiednich czynników boltzmannowskich,

267

tj.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \qquad (21.25)$$

bowiem obowiązuje relacja (21.20). Wykorzystując dalej (21.25) we wzorze (21.24) dostajemy

$$w_{T}(\omega) = \frac{A_{21}}{\frac{g_{1}}{g_{2}} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) B_{12} - B_{21}}$$
$$= \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_{1}B_{12}}{g_{2}B_{21}} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) - 1}.$$
(21.26)

Otrzymaliśmy więc wyrażenie dla gęstości energii pola promieniowania znajdującego się w równowadze termodynamicznej z otoczeniem (z atomami wnęki). Wynik ten można porównać z $w_T(\omega)$ danym w (21.16). Oba wyrażenia pokrywają się, pod warunkiem, że zachodzą relacje

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}, \qquad \text{oraz} \qquad \frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} = 1.$$
(21.27)

Trzy współczynniki Einsteina są więc wzajemnie powiązane. Znajomość jednego z nich pozwala obliczyć dwa pozostałe. Podkreślmy także, że kluczową rolę, przy zestawieniu formuł (21.16) i (21.26) odgrywa współczynnik B_{21} – emisji wymuszonej. Gdybyśmy nie uwzględnili emisji wymuszonej to uzyskanie zgodności wzoru Plancka (21.16) ze wzorem Einsteina (21.26) nie byłoby w ogóle możliwe.

Stosując w relacji (21.26) drugi z warunków (21.27) otrzymujemy

$$B_{21}w_T(\omega) = \frac{A_{21}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) - 1} = A_{21}\langle n(\omega) \rangle, \qquad (21.28)$$

gdzie w drugiej równości posłużyliśmy się wzorem (21.14), określającym średnią liczbę fotonów o częstości ω . Suma dwóch prawdopodobieństw emisji wynosi więc

$$B_{21}w_T(\omega) + A_{21} = A_{21}[\langle n(\omega) \rangle + 1].$$
(21.29)

Relacja ta jest godna uwagi, bowiem jak można pokazać, wiąże się ona ze znacznie bardziej ścisłymi rozważaniami na gruncie elektrodynamiki kwantowej. Związki (21.28) i (21.29) mają więc znaczenie głębsze niż mogłoby się wydawać.

Na zakończenie niniejszych rozważań oszacujemy stosunek prawdopodobieństw (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej do wymuszonej. Na mocy (21.28) mamy

$$\frac{A_{21}}{B_{21}w_T(\omega)} = \frac{1}{\langle n(\omega) \rangle} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) - 1.$$
(21.30)

Załóżmy, że T = 300 K (temperatura pokojowa). Wykładnik $\hbar\omega/k_BT$ jest bliski jedności dla częstości równej około $6*10^{12}$ Hz, co odpowiada fali o długości około 50 μ m (a więc dość dalekiej podczerwieni). Na tej podstawie, ze wzoru (21.30) wnioskujemy, że

• w zakresie radiowym i mikrofalowym (gd
y $\lambda\gg50~\mu{\rm m},$ zaś $\omega\ll10^{12}~{\rm Hz})$ mamy $\hbar\omega\ll k_BT,$ zatem

$$A_{21} \ll B_{21} w_T(\omega),$$
 (21.31)

czyli dominują procesy wymuszone.

• W zakresie bliskiej podczerwieni, w pasmie widzialnym i w ultrafiolecie mamy $\lambda \ll 50 \ \mu m$, zaś $\omega \gg 10^{12}$ Hz). Wówczas $\hbar \omega \gg k_B T$. Na mocy relacji (21.30) mamy

$$A_{21} \gg B_{21} w_T(\omega),$$
 (21.32)

co oznacza, że dominują wtedy procesy spontaniczne.

Podkreślić należy, że uzyskane wyżej wnioski dotyczą równowagi termodynamicznej pomiędzy polem promieniowania a atomami tworzącymi otoczenie. Jeżeli atomy oddziałują z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi, sytuacja może ulec zmianie. Przy analizie innych sytuacji fizycznych należy więc zachować sporą dozę ostrożności.

21.2Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną

21.2.1Hamiltonian oddziaływania

Wprowadzenie

Rozważać będziemy układ fizyczny złożony z dwóch podukładów: atomu i pola elektromagnetycznego. Hamiltonian układu jako całości powinien więc zawierać trzy składniki

$$H = H_A + H_F + H_{AF}, (21.33)$$

gdzie H_A jest hamiltonianem atomu, H_F pola, a H_{AF} opisuje ich oddziaływanie. Kwantowo--mechaniczna teoria atomu jest nam już znana i nie sprawia trudności. Pole elektromagnetyczne jest także w gruncie rzeczy obiektem kwantowo-mechanicznym, a więc powinno być również w odpowiedni sposób skwantowane. Jednakże kwantowanie pola elektromagnetycznego jest zagadnieniem należacym raczej do elektrodynamiki kwantowej i tym samym wybiegającym poza ramy niniejszego wykładu.

Dlatego też posłużymy się tutaj tzw. przybliżeniem półklasycznym, polegającym na tym, że atom potraktujemy jako obiekt rzeczywiście kwantowy, zaś pole opiszemy w sposób klasyczny. Potencjały pola, pola elektryczne \mathbf{E} , magnetyczne \mathbf{B} i inne wielkości fizyczne je charakteryzujące wyrazimy za pomocą klasycznych funkcji położenia i czasu. W tym kontekście hamiltonian pola H_F jest po prostu pewną stałą – energią pola, którą możemy wyłączyć z hamiltonianu (odpowiednio przesuwając skalę energetyczną). Wobec tego człon $H_F \le (21.33)$ odpada i mamy

$$H = H_A + H_{AF}, (21.34)$$

gdzie teraz musimy zdefiniować oba składniki.

Układ atomowy

Celem naszym jest przedstawienie najważniejszych aspektów oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną. Dlatego też omówimy jeden z najprostszych modeli. Założymy, że atom spoczywa. Nie będziemy więc badać sprzężenia translacyjnych stopni swobody atomu z polem promieniowania. nie uwzględnimy więc np. efektu Dopplera, ani też ciekawych zjawisk związanych z chłodzeniem atomów.

Atom oddziałujący z polem elektromagnetycznym będziemy opisywać za pomocą modelu, jakim jest atom wodoropodobny (jednoelektronowy, bez uwzglednienia spinu). Hamiltonian atomowy przyjmujemy więc w standardowej postaci, tj.:

$$H_A = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r), \tag{21.35}$$

gdzie *m* jest masą zredukowaną elektronu. Energie własne $E_{\alpha}^{(0)}$ oraz stany własne $\varphi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \alpha \rangle$ hamiltonianu (21.35) uznajemy za znane. W przypadku atomu wodoropodobnego indeks α jest "'multiindeksem"', to znaczy: $|\alpha\rangle = |n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle$, zaś energie $E_{\alpha}^{(0)}$ są w odpowiednim stopniu zdegenerowane. Zwróćmy uwagę, że choć hamiltonian H_A nie zależy jawnie od spinu, to jednak spin elektronu jest uwzględniony przez odpowiedni dobór funkcji $\varphi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}})$.

Oddziaływanie z falą elektromagnetyczną

Oddziaływanie atomu z padającą z zewnątrz falą elektromagnetyczną sprowadza się więc (w układzie środka masy, w którym jądro praktycznie spoczywa) do oddziaływania elektronu z polem promieniowania. W rozdziale 16 skonstruowaliśmy hamiltonian cząstki naładowanej, a taką jest elektron, oddziałującej z zewnętrznym polem elektromagnetycznym

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + V(r) + q\phi, \qquad (21.36)$$

gdzie $\vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$
i $\phi = \phi(\vec{\mathbf{r}},t)$ są odpowiednio dobranymi potencjałami wektorowym i skalarnym pola padającego. Wybierając potencjały w cechowaniu Coulomba, przyjmujem
y $\phi = 0$ (nie ma ładunków swobodnych wytwarzających pola coulombowskie). W cechowaniu tym potencjał wektorowy jest tak dobrany, że div $\vec{\mathbf{A}} = 0$. W świetle dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 16, przy wybranym cechowaniu, hamiltonian (21.36) przybiera postać

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2m} \vec{\mathbf{A}}^2.$$
(21.37)

Ostatni człon – diamagnetyczny, prowadzi do małych efektów, więc możemy, z dobrym przybliżeniem, go zaniedbać. A zatem hamiltonian jest złożony z dwóch składników, gdzie pierwszy jest zgodny z (21.35), zaś drugi opisuje oddziaływanie elektronu z polem

$$H_{AF} = -\frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) \cdot \vec{\mathbf{p}}, \qquad (21.38)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy, że potencjał wektorowy jest funkcją położenia i czasu. W celu dalszej analizy musimy teraz dokładniej określić potencjał $\vec{\mathbf{A}}$ odpowiadający fali elektromagnetycznej oświetlającej atom. Pole fali możemy przedstawić jako superpozycję monochromatycznych fal płaskich. Dlatego też najpierw zbadamy oddziaływanie atomu z pojedynczą falą płaską.

Fala płaska. Hamiltonian oddziaływania z atomem

Atom i pole nań oddziałujące znajdują się w próżni (gdzie nie ma ani ładunków, ani prądów swobodnych). Z równań Maxwella wynika wówczas, że potencjał wektorowy fali płaskiej można przedstawić za pomocą wzoru

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\boldsymbol{\epsilon}} \exp\left(i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}-i\omega t\right) + \vec{\boldsymbol{\epsilon}}^* \exp\left(-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}+i\omega t\right) \right],$$
(21.39)

gdzie $\omega = c |\vec{\mathbf{k}}|$, $\vec{\mathbf{k}}$ wektor falowy (określający kierunek propagacji). Amplitudy $A(\omega) \in \mathbb{R}$, na razie nie precyzujemy dokładniej poza stwierdzeniem, że określa ona wagę z jaką fala płaska (21.39) wchodzi do superpozycji pól oddziałujących z atomem. Wektory $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}$ i $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}^*$ są jednostkowymi wektorami polaryzacji, poprzecznymi w stosunku do wektora falowego, tj. spełniającymi

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\boldsymbol{\epsilon}} = \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\boldsymbol{\epsilon}}^* = 0. \tag{21.40}$$

Warunek poprzeczności fali zapewnia, że

$$\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} = \frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\vec{\epsilon})_j e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + (\vec{\epsilon}^*)_j e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right]$$
$$= i \frac{A(\omega)}{2} \left[\left(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon} \right) e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \left(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}^* \right) e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right]$$
$$= 0, \qquad (21.41)$$

czyli wybrany potencjał wektorowy spełnia warunek cechowania Coulomba. Podkreślmy, że jest to konsekwencja poprzeczności fali elektromagnetycznej.

Fizycznie mierzalnymi wielkościami są pola: elektryczne $\vec{\mathbf{E}}$ i magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ (a nie potencjał). Obliczmy je więc. Pole elektryczne jest dane w postaci

$$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) = -\frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t}$$

$$= -\frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right]$$

$$= i\omega \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right].$$
(21.42)

Oczywiście, ze względu na warunki (21.40), pole elektryczne jest także poprzeczne, to jest

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0. \tag{21.43}$$

Pole magnetyczne fali płaskiej to

$$\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t) = \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}} = \frac{A(\omega)}{2} \operatorname{rot} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\
= \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{e}}_j \varepsilon_{jmn} \frac{\partial}{\partial x_m} \left[\varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\
= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{e}}_j \varepsilon_{jmn} \left[k_m \varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - k_m \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\
= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{k}} \times \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\
= \vec{\mathbf{k}} \times \frac{\vec{\mathbf{E}}}{\omega} = \frac{\vec{\mathbf{k}}}{c |\vec{\mathbf{k}}|} \times \vec{\mathbf{E}}.$$
(21.44)

A więc pole magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ jest również poprzeczne w stosunku do wektora falowego.

Obliczmy jeszcze (co nam się później przyda) gęstość energii fali. Korzystamy z ogólnej formuły

$$w = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2 + \frac{1}{\mu_0} |\vec{\mathbf{B}}|^2 \right).$$
(21.45)

Ponieważ w (21.44) wektor $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$ jest jednostkowy, więc $|\vec{\mathbf{B}}|^2 = |\vec{\mathbf{E}}|^2/c^2 = \mu_0 \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2$. Wobec tego gęstość energii pola fali płaskiej

$$w(\omega) = \varepsilon_{0} |\mathbf{E}|^{2}$$

$$= \varepsilon_{0} \omega^{2} \frac{A^{2}(\omega)}{4} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^{*} e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right]$$

$$\times \left[\vec{\epsilon}^{*} e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} + i\omega t} - \vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t} \right]$$

$$= \varepsilon_{0} \omega^{2} \frac{A^{2}(\omega)}{4} \left[1 - e^{2i(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} - e^{-2i(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} + 1 \right]. \quad (21.46)$$

Składniki $e^{\pm 2i(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}-i\omega t)}$ szybko oscylują, więc uśredniając po okresie fali, napiszemy

$$\bar{w}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \,\omega^2}{2} \,A^2(\omega), \qquad (21.47)$$

lub równoważnie

$$A^{2}(\omega) = \frac{2 \bar{w}(\omega)}{\omega^{2} \varepsilon_{0}}.$$
(21.48)

Amplituda $A(\omega)$ określa nie tylko wkład danej fali płaskiej do superpozycji oświetlającej atom, ale także średnią gęstość energii niesionej przez ową falę. Warto również przypomnieć, że natężenie promieniowania można wyrazić jako

$$I(\omega) = c \ \bar{w}(\omega), \tag{21.49}$$

a zatem w dalszych rozważaniach możemy wymiennie posługiwać się bądź natężeniem bądź średnią gęstością energii fali płaskiej.

Po określeniu potencjału wektorowego fali płaskiej powracamy do dyskusji hamiltonianu oddziaływania (21.38). Podstawiając $\vec{\mathbf{A}}$ według (21.39) otrzymujemy

$$H_{AF} = -\frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} (\vec{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\vec{\mathbf{p}}) e^{i\omega t} -\frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} (\vec{\boldsymbol{\epsilon}}^*\cdot\vec{\mathbf{p}}) e^{-i\omega t}.$$
(21.50)

Wprowadzając oznaczenie

$$W = -\frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \left(\vec{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\vec{\mathbf{p}}\right), \qquad (21.51)$$

możemy zapisać hamiltonian (21.50) w postaci

$$H_{AF} = \frac{1}{2} W e^{i\omega t} + \frac{1}{2} W^{\dagger} e^{-i\omega t}.$$
 (21.52)

Ta postać hamiltonianu oddziaływania jest ewidentnie zgodna z zależnym od czasu hamiltonianem zaburzenia harmonicznego, które szczegółowo badaliśmy w poprzednim rozdziale. Możemy więc od razu zastosować metody rachunku zaburzeń z czasem, pozostawiając na później kwestię jego stosowalności.

21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I

Posługując się formułami (20.69) i (20.70) możemy od razu wypisać prawdopodobieństwa emisji i absorpcji odpowiadające przejściu atomowemu ze stanu $|\alpha\rangle$ w chwili t = 0 do stanu $|\beta\rangle$ w chwili późniejszej t > 0. Po podstawieniu operatora W według (21.52) otrzymujemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} |D_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha}+\omega), \qquad (21.53a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} \left|\bar{D}_{\beta\alpha}\right|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha}-\omega).$$
(21.53b)

gdzie funkcja $f_t(x)$ jest zdefiniowana w (20.32). Wprowadziliśmy tu także oznaczenia

$$D_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \ (\vec{\boldsymbol{\epsilon}}\cdot\vec{\mathbf{p}}) | \alpha \rangle, \qquad (21.54a)$$

$$\bar{D}_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \ (\vec{\boldsymbol{\epsilon}}^*\cdot\vec{\mathbf{p}}) | \alpha \rangle.$$
(21.54b)

Wyrażenia (21.53) są słuszne w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń w przybliżeniu rezonansowym. To ostatnie, ze względu na to, że rozważane częstości są w zakresie optycznym, wydaje się być bardzo dobrze spełnione. Przedyskutujemy teraz grające kluczową rolę w dalszych obliczeniach wielkości $D_{\beta\alpha}$ i $\bar{D}_{\beta\alpha}$.

Przybliżenie dipolowe

Stany $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ są stanami atomowymi (typu atomu wodoropodobnego). Funkcje falowe $\varphi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}})$ są znacząco różne od zera dla wartości argumentu r rzędu $\langle r \rangle \sim a_0$, a zatem w obszarze o średnicy rzędu kilku angstremów. Częstość ω fali padającej (przybliżenie rezonansowe) musi być bliska częstości atomowej $|\omega_{\alpha\beta}|$. Innymi słowy, ze względu na zachowanie energii energia kwantu promieniowania musi być bliska różnicy energii pomiędzy stanami atomowymi. Typowe częstości przejść (w okolicach widma światła widzialnego) są rzędu $|\omega_{\alpha\beta}| \approx \omega \sim 10^{14} - 10^{15}$ Hz. Częstości te odpowiadają falom o długościach λ rzędu kilku tysięcy angstremów. Wobec tego argument funkcji wykładniczej w elemencie macierzowym $\langle \beta | e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}}\vec{\mathbf{p}} | \alpha \rangle$ jest rzędu

$$\left| \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} \right| \approx \frac{2\pi}{\lambda} \langle r \rangle \sim 2\pi \frac{1}{5000} \ll 1.$$
 (21.55)

Wobec tego w rozwinięciu funkcji wykładniczej

$$e^{\pm i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} = 1 \pm i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}} - \frac{1}{2!}(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}})^2 + \cdots , \qquad (21.56)$$

kolejne składniki szybko maleją i są bardzo małe w porównaniu z jedynką. Wybierając więc przybliżenie najniższego rzędu, po prostu przybliżamy funkcję wykładniczą jedynką. Zamiast wyrażeń (21.54) otrzymujemy

$$D_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \vec{\mathbf{p}} | \alpha \rangle, \quad \bar{D}_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\boldsymbol{\epsilon}}^* \cdot \vec{\mathbf{p}} | \alpha \rangle.$$
(21.57)

Przybliżenie prowadzące od wzorów (21.54) do powyższych, nazywamy przybliżeniem dipolowym. Jego nazwę wyjaśnia następujące rozumowanie.

Rozważmy komutator

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{r}}, H_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{\mathbf{r}}, \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r) \end{bmatrix} = \frac{1}{2m} \begin{bmatrix} \vec{\mathbf{e}}_j x_j, p_k p_k \end{bmatrix}$$
$$= \frac{\vec{\mathbf{e}}_j}{2m} 2i\hbar \delta_{jk} p_k = \frac{i\hbar}{m} \vec{\mathbf{p}}.$$
(21.58)

A zatem operator pędu możemy wyrazić jako

$$\vec{\mathbf{p}} = -\frac{im}{\hbar} [\vec{\mathbf{r}}, H_A], \qquad (21.59)$$

co wykorzystujemy w wyrażeniach (21.57) otrzymując

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} \langle \beta | \vec{\epsilon}^* \cdot (\vec{\mathbf{r}} H_A - H_A \vec{\mathbf{r}}) | \alpha \rangle.$$
(21.60)

Ponieważ $H_A | \alpha \rangle = E_{\alpha}^{(0)} | \alpha \rangle$ oraz $\langle \beta | H_A = E_{\beta}^{(0)} \langle \beta |$, więc dalej mamy

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} \left(E_{\alpha}^{(0)} - E_{\beta}^{(0)} \right) \left\langle \beta \,|\, \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{r}} \,|\, \alpha \right\rangle$$
$$= -i\omega_{\beta\alpha} \left\langle \beta \,|\, \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{d}} \,|\, \alpha \right\rangle, \qquad (21.61)$$

gdzie standardowo oznaczyliśmy $\left(E_{\beta}^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)}\right)/\hbar = \omega_{\beta\alpha}$ oraz wprowadziliśmy wielkość $\vec{\mathbf{d}} = q \vec{\mathbf{r}}$, którą nazywamy operatorem elektrycznego momentu dipolowego atomu (nazwa ta pojawia się przez oczywistą analogię z określeniem momentu dipolowego pary ładunków w elementarnej fizyce klasycznej). Widzimy więc, że konsekwencją przybliżenia $e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \approx 1$, jest pojawienie się w (21.61) momentu dipolowego atomu. Uzasadnia to nazwanie poczynionego przybliżenia dipolowym. Iloczyn skalarny $\vec{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \vec{\mathbf{d}}$ jest rzutem momentu dipolowego na kierunek polaryzacji fali elektromagnetycznej. Oznaczmy element macierzowy tego rzutu przez

$$\langle \beta \,|\, \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{d}} \,|\, \alpha \,\rangle = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta \,|\, \vec{\mathbf{d}} \,|\, \alpha \,\rangle = d_{\beta\alpha}, \tag{21.62}$$

gdzie wektor polaryzacji nie zależy od zmiennych atomowych i dlatego może zostać wyłączony przed element macierzowy. Wobec tego z (21.61) mamy w końcu

$$D_{\beta\alpha} = -i\omega_{\beta\alpha}d_{\beta\alpha}, \qquad (21.63)$$

Identyczne rozważania przeprowadzimy dla $\bar{D}_{\beta\alpha}$. Stosując przybliżenie dipolowe ujęte wzorem (21.61) w relacjach (21.53) dla prawdopodobieństw przejść, dostajemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{A^2(\omega)\,\omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha}+\omega), \qquad (21.64a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{A^2(\omega)\omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha}-\omega).$$
(21.64b)

Podkreślmy, że uzyskane prawdopodobieństwa dotyczą oddziaływania atomu z (monochromatyczną) falą płaską o określonym (przez wektor falowy $\vec{\mathbf{k}}$) kierunku propagacji i o określonej (przez wektor $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}$) polaryzacji.

Dalsze rozważania ograniczymy do przybliżenia dipolowego. Warto jednak pamiętać, że możliwe jest pozostawienie w rozwinięciu (21.56) wyrazów wyższych rzędów. Niezbędne wtedy obliczenia są bardziej złożone. Można jednak pokazać, że kolejny składnik szeregu prowadzi do wyrażeń, które identyfikuje się jako magnetyczny moment dipolowy i elektryczny moment kwadrupolowy atomu. Uzyskane wówczas kolejne przyczynki do prawdopodobieństw przejść interpretujemy jako związane z promieniowaniem magnetycznym dipolowym i elektrycznym kwadrupolowym. Rozumowanie takie można kontynuować uzyskując (znane z elektrodynamiki) magnetyczne i elektryczne momenty multipolowe wyższych rzędów. Składniki szeregu (21.56) szybko maleją, więc prawdopodobieństwa przejść multipolowych wyższych rzędów także szybko maleją. Z oszacowania (21.55) wynika, że przejścia magnetyczne dipolowe i elektryczne kwadrupolowe są około 10^3-10^4 razy mniej prawdopodobne niż rozważane tu przejście dipolowe elektryczne.

Prawdopodobieństwa (21.64) przejść $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu macierzowego $d_{\beta\alpha} = \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle$. Dyskusję tej wielkości przeprowadzimy w dalszej części wykładu.

21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II

Wracamy do analizy prawdopodobieństw (21.64). Rozważać będziemy przypadek bliski rezonansowi, tj. taki w którym częstości przejść atomowych $|\omega_{\beta\alpha}|$ są bliskie częstości ω padającego promieniowania. Jak wiemy z dyskusji w poprzednim rozdziale, w sytuacji takiej prawdopodobieństwa te, dla dostatecznie długich czasów, rosną jak t^2 . Przyczyną tej trudności jest założenie, że padająca na atom fala jest falą płaską – o ściśle określonej częstości. Aby ominąć tę trudność skorzystamy najpierw z relacji (21.48), zastępując kwadrat amplitudy fali $A^2(\omega)$ przez odpowiadającą jej średnią gęstość energii, a następnie za pomocą (21.49) przez natężenie fali. W ten sposób, z (21.64) otrzymamy

$$P_{em}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha}+\omega), \qquad (21.65a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha}-\omega).$$
(21.65b)

Zależność prawdopodobieństw od natężenia (lub od średniej gęstości energii) pola wskazuje na bliskie związki naszej teorii z omówioną poprzednio teorią Einsteina.

Idąc dalej założymy, że fala świetlna padająca na atom jest niekoherentną (niespójną) superpozycją monochromatycznych fal płaskich o częstościach leżących w pewnym przedziale częstości o szerokości $\Delta \omega$, ale o ustalonym kierunku propagacji (wektor $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$) i o ustalonej polaryzacji danej wektorem $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}$. Założenie o niespójności oznacza, że składowe fale płaskie mają przypadkowe fazy, a zatem nie zachodzi między nimi interferencja. Natężenie wiązki padającej jest więc sumą natężeń poszczególnych fal. Z tego względu możemy przyjąć, że każda ze składowych fal płaskich daje do prawdopodobieństwa przejścia przyczynek dany równaniami (21.65). Całkowite prawdopodobieństwo przejścia będzie sumą wszystkich takich przyczynków. Dlatego też napiszemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_+, \qquad (21.66a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta,t|\alpha,0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_{-}, \qquad (21.66b)$$

gdzie J_{\pm} oznacza całki

$$J_{\pm} = \int_{\Delta\omega} d\omega \, \frac{I(\omega)}{\omega^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\omega_{\beta\alpha} \pm \omega\right) t\right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{\beta\alpha} \pm \omega)\right]^2}.$$
(21.67)

Dla przypadku emisji ("przejście w dół") mamy $\omega_{\beta\alpha} < 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} + \omega = \omega - |\omega_{\beta\alpha}|$. Analogicznie dla absorpcji ("przejście w górę") $\omega_{\beta\alpha} > 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} - \omega = -(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Kwadraty w (21.67) sprawiają, że znak z przodu nie ma znaczenia i obie całki redukują się do jednej

$$J_{\pm} = J = \int_{\Delta\omega} d\omega \; \frac{I(\omega)}{\omega^2} \; \cdot \; \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\omega - |\omega_{\beta\alpha}| \right) t \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\omega - |\omega_{\beta\alpha}| \right) \right]^2}. \tag{21.68}$$

Drugi czynnik w funkcji podcałkowej jest bardzo ostro wypikowany w małym otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$. Jeżeli przedział częstości $\Delta\omega$ nie zawiera $|\omega_{\beta\alpha}|$, to całka jest praktycznie równa zeru i tym samym przejścia w gruncie rzeczy nie zachodzą. A więc przyjmijmy, że $|\omega_{\beta\alpha}|$ "'siedzi"' w przedziale $\Delta\omega$, który jest na tyle szeroki, że w całości pokrywa pik funkcji $f_t(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Jeśli czynnik $I(\omega)/\omega^2$ jest wolnozmienny w otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (co dla dostatecznie długich czasów jest założeniem uzasadnionym), to możemy go przybliżyć jego wartością w centrum piku i napisać

$$J = \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|\right) t\right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|\right)\right]^2}.$$
(21.69)

Przedział $\Delta \omega$ pokrywa cały pik, więc nie popełnimy dużego błędu rozciągając granice całkowania na całą oś (funkcja f_t jest praktycznie równa zeru poza swoim pikiem centralnym). Tym samym

we wzorze (21.69) pojawi się całka (20.40). Wobec tego otrzymujemy

$$J \approx \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \cdot 2\pi t.$$
(21.70)

Całki występujące w (21.66) są sobie równe. Wobec tego oba prawdopodobieństwa są równe i po wstawieniu (21.70) do wzorów (21.66) dostajemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0)$$

$$= \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 I(|\omega_{\beta\alpha}|) \cdot t.$$
(21.71)

Podkreślmy, że choć oba prawdopodobieństwa są liczbowo równe, to jednak ich sens fizyczny jest istotnie różny (w procesach emisji i absorpcji inne są stany początkowe i końcowe).

Biorąc pochodną względem czasu obliczamy prawdopodobieństwa emisji i absorpcji na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha) = p_{abs}^{(1)}(\beta|\alpha) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 I(|\omega_{\beta\alpha}|).$$
(21.72)

Oba prawdopodobieństwa są proporcjonalne do natężenia padającego na atom promieniowania (lub, poprzez relację $I = c\bar{w}$, do średniej gęstości energii), znikają więc pod nieobecność pola. Wnioskujemy, że $p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha)$ odpowiada prawdopodobieństwu (na jednostkę czasu) emisji wymuszonej. Ponownie więc stwierdzamy, że wynik (21.72) jest analogiczny do teorii Einsteina. Nie uzyskujemy tutaj emisji spontanicznej, która może także zachodzić gdy atom jest odpowiednio przygotowany, a pola nie ma. Emisja spontaniczna jest związana z kwantową naturą pola elektromagnetycznego. Nasz opis jest półklasyczny, nic więc dziwnego, że nie może uwzględnić emisji spontanicznej.

Zwróćmy raz jeszcze uwagę, że relacje (21.72) obowiązują dla promieniowania o zadanym kierunku propagacji $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$ i o określonej polaryzacji $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}$. Mimo, że model padającego (klasycznego) promieniowania jest nieco uproszczony, uzyskane rezultaty są pożyteczne do interpretacji doświadczeń. Bardziej wyrafinowana teoria prowadzi (przy zastosowaniu tych samych przybliżeń) do praktycznie tych samych rezultatów.

21.2.4 Reguly wyboru

Obliczone prawdopodobieństwa przejść $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu macierzowego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{\mathbf{d}} | \alpha \rangle. \tag{21.73}$$

Jeśli dla pewnego przejścia atomowego $d_{\beta\alpha} = 0$, to mówimy, że przejście to jest dipolowo zabronione. Przejście takie może jednak zajść (choć ze znacznie mniejszym prawdopodobieństwem) jako przejście wyższego rzędu, a więc jako magnetyczne dipolowe i kwadrupolowe elektryczne lub jeszcze wyższe (w sensie rozwinięcia multipolowego).

Skoncentrujemy się teraz na dyskusji przejść dipolowych. Przyjmijmy, że badanym atomem jest atom wodoropodobny, a więc jego funkcje falowe w reprezentacji położeniowej: $\langle \vec{\mathbf{r}} | \alpha \rangle = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle$ są nam dobrze znane. Badanie elementu $d_{\beta\alpha}$ pozwoli nam określić jakie przejścia są dipolowo dozwolone. Rozważymy dwa przypadki polaryzacji fali padającej: liniową i kołową.

Polaryzacja liniowa

Niech fala rozprzestrzenia się wzdłuż osi x, zaś polaryzacja niech będzie skierowana wzdłuż osi z, zatem $\vec{\epsilon} = \vec{e}_3 = (0, 0, 1)$. Ponieważ $\vec{d} = q\vec{r} = q(x, y, z)$ więc

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\mathbf{e}}_3 \cdot \langle \beta | \vec{\mathbf{d}} | \alpha \rangle = q \langle \beta | z | \alpha \rangle$$
(21.74)

Przechodząc do współrzędnych sferycznych mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M_l, s = \frac{1}{2}, m_s | r \cos \theta | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m'_s \rangle.$$
(21.75)

Element ten jest oczywiście diagonalny w spinowych liczbach kwantowych. Możemy je więc pominąć. Dlatego też napiszemy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M_l | r \cos \theta | n, l, m_l \rangle.$$
(21.76)

Biorąc znane nam funkcje falowe otrzymujemy

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\vec{\mathbf{r}} \ R_{NL}^*(r) \ Y_{LM}^*(\theta,\varphi) \ (r\cos\theta) \ R_{nl}(r) \ Y_{lm}(\theta,\varphi).$$
(21.77)

Całka ta faktoryzuje się

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\Omega \ Y_{LM}^*(\theta,\varphi) \, \cos\theta \ Y_{lm}(\theta,\varphi) \int_0^\infty dr \ r^3 \ R_{NL}^*(r) \ R_{nl}(r) \tag{21.78}$$

Całkę kątową obliczamy za pomocą relacji (13.71), w której oznaczamy

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}$$
(21.79)

i w rezultacie otrzymujemy

$$\int d\Omega \ Y_{LM}^*(\theta,\varphi) \ \cos\theta \ Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$= \int d\Omega \ Y_{LM}^*(\theta,\varphi) \left(A_{l+1,m} \ Y_{l+1,m}(\theta,\varphi) + A_{l,m} \ Y_{l-1,m}(\theta,\varphi) \right)$$

$$= A_{l+1,m} \ \delta_{L,l+1} \delta_{M,m} + A_{l,m} \ \delta_{L,l-1} \delta_{M,m}, \qquad (21.80)$$

co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Podstawiając (21.80) do obliczanego elementu macierzowego (21.78), mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \,\delta_{M,m} (A_{l+1,m} \,\delta_{L,l+1} + A_{l,m} \,\delta_{L,l-1}) \int_0^\infty dr \, r^3 \, R_{NL}^*(r) \, R_{nl}(r).$$
(21.81)

Widzimy więc, że warunkiem koniecznym na to, aby $d_{\beta\alpha} \neq 0$ (a więc, aby przejście było dipolowo dozwolone) jest

 $\Delta m = M - m = 0, \qquad \Delta l = L - l = \pm 1.$ (21.82)

Warunki te nazywamy regułami wyboru dla przejść $|N, L, M\rangle \leftrightarrow |n, l, m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji liniowej.

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla światła spolaryzowanego wzdłuż osi x lub y. Wygodniej jest jednak zbadać przypadek polaryzacji kołowej.
Polaryzacja kołowa

Dla polaryzacji kołowej wektor polaryzacji definiujemy jako

$$\vec{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \pm i, 0).$$
 (21.83)

Wobec tego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{\mathbf{d}} | \alpha \rangle = \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | (x \pm iy) | \alpha \rangle.$$
(21.84)

Przechodząc ponownie do współrzędnych sferycznych otrzymujemy

$$d_{\beta\alpha} = \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\cos\varphi \pm i\sin\varphi) \sin\theta | \alpha \rangle$$

$$= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | re^{\pm i\varphi} \sin\theta | \alpha \rangle$$

$$= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\pm 1) \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\theta,\varphi) | \alpha \rangle$$

$$= \pm q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \beta | r Y_{1,\pm 1}(\theta,\varphi) | \alpha \rangle, \qquad (21.85)$$

gdzie, przechodząc do drugiej linii, skorzystaliśmy z relacji (13.69a). Postępując dalej analogicznie jak w przypadku polaryzacji liniowej, dostajemy

$$d_{\beta\alpha} = \mp q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega \ Y_{LM}^*(\theta,\varphi) \ Y_{1,\pm 1}(\theta,\varphi) \ Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ \times \int_0^\infty dr \ r^3 \ R_{NL}^*(r) \ R_{nl}(r).$$
(21.86)

Dalsze rachunki są w tutaj nieco bardziej złożone, jednak ich ogólne aspekty pozostają podobne. Przede wszystkim zauważmy, że w harmonikach sferycznych występuje czynnik $e^{im\varphi}$. A zatem funkcja podcałkowa w (21.86) zawiera czynnik $e^{i(-M\pm 1+m)\varphi}$. Całka po kącie φ z tego czynnika nie znika, jedynie wtedy, gd
y $M=m\pm 1$. Warunki dla orbitalnych liczb kwantowych L
iluzyskujemy podobnie jak dla polaryzacji liniowej. W
obec tego stwierdzamy, że warunkiem koniecznym na to, aby
 $d_{\beta\alpha}\neq 0$ jest teraz

$$\Delta m = M - m = \pm 1, \qquad \Delta l = L - l = \pm 1, \qquad (21.87)$$

co stanowi reguły wyboru dla przejść $|N,L,M\rangle \leftrightarrow |n,l,m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji kołowej.

Uwagi dodatkowe

Jeżeli w atomie występuje oddziaływanie spin-orbita wówczas rozważana powyżej baza jest niedobra. Trzeba się posługiwać tzw. bazą sprzężoną $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle$. Badanie elementu macierzowego $d_{\beta\alpha}$ trzeba prowadzić w bazie sprzężonej. Ponieważ $j = l \pm \frac{1}{2}$, więc w tym wypadku dla przejść $|N, L, s = \frac{1}{2}, J, M_J \rangle \leftrightarrow |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle$ reguły wyboru przyjmują postać

$$\Delta j = J - j = 0, \pm 1, \tag{21.88a}$$

$$\Delta l = L - l = \pm 1, \tag{21.88b}$$

$$\Delta m = M - m = 0, \pm 1, \tag{21.88c}$$

Warto przy tym zwrócić uwagę, że przejści
e $\Delta j=0$ nie jest dipolowo zabronione bolmoże się zmienić.

Wyprowadzone tutaj reguły wyboru można uogólnić na przypadek atomów wielo
elektronowych, co jednak wybiega poza zakres treści niniejszego wykładu. Warto może powiedzieć, że jeśli zarówno stan początkowy atomu jak i stan końcowy są scharaktery
zowane liczbą j = 0 (to jest J = j = 0) to przejście takie jest zabroni
one we wszystkich rzędach multipolowych.

21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina

Otrzymane tu prawdopodobieństwa (na jednostkę czasu) absorpcji i emisji wymuszonej

$$p_{abs}^{(1)}(\beta|\alpha) = p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha) = \frac{\pi |d_{\beta\alpha}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \bar{w}(|\omega_{\beta\alpha}|).$$
(21.89)

wyprowadzone zostały dla przejść atomowych $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ wymuszanych polem spolaryzowanej fali płaskiej o ustalonym kierunku propagacji. Wyrażenie (21.89) przy odpowiedniej reinterpretacji czynnika $\bar{w}(\omega)$ można uśredniać np. po polaryzacjach lub kierunkach propagacji. Dyskusja taka wychodzi jednak poza ramy tego wykładu.

Jak już wspominaliśmy, uzyskane rezultaty są powiązane z teorią Einsteina. Relacja (21.89) sugeruje utożsamienie z współczynnikiem B Einsteina

$$\frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 \longrightarrow B.$$
(21.90)

Możemy powiedzieć, że relacja ta określa współczynnik *B* tylko dla pola omawianego typu (określone $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$ i $\vec{\boldsymbol{\epsilon}}$ – spolaryzowana fala płaska). Współczynniki *B* dla pól o innej konfiguracji na ogół będą nieco inne.

Uśrednienie po orientacjach dipola atomowego

W wielu doświadczeniach spektroskopowych, atomy oddziałujące z polem promieniowania znajdują się w fazie gazowej. W tej sytuacji orientacja dipoli atomowych w stosunku do wektora polaryzacji jest najzupełniej losowa. A więc w $d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{\mathbf{d}} | \alpha \rangle = \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha}$ oba składniki iloczynu skalarnego są całkiem niezależne. Kąt ϑ między nimi jest dowolny. Możemy więc najpierw obliczyć element macierzowy $\vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha}$, a potem uśrednić iloczyn skalarny po wszystkich możliwych kątach, czyli po całym kącie bryłowym. Wybierając oś z wzdłuż $\vec{\epsilon}$, dostajemy

$$\overline{|d_{\beta\alpha}|^2} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta \left| \vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha} \right|^2 \cos^2\vartheta$$
$$= \frac{1}{2} \left| \vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha} \right|^2 \int_{-1}^1 dx \ x^2 = \frac{1}{3} \left| \vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha} \right|^2$$
(21.91)

bowiem wektor polaryzacji jest jednostkowy. Współczynnik Bdany w (21.90), po uśrednieniu przyjmuje wartość

$$B = \frac{\pi \left| \vec{\mathbf{d}}_{\beta \alpha} \right|^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2}.$$
(21.92)

Taka właśnie postać współczynnika *B* Einsteina jest najczęściej spotykana w literaturze. Uzyskaliśmy ją badając procesy zachodzące pod wpływem fali płaskiej o określonej polaryzacji. Uzyskany rezultat można dostać na gruncie elektrodynamiki kwantowej, która pozwala także badać procesy absorpcji i emisji zachodzące w bardziej złożonych polach elektromagnetycznych.

Współczynnik A emisji spontanicznej

Jak już wspominaliśmy, półklasyczna teoria oddziaływania atomu z polem elektromagnetycznym nie pozwala obliczyć współczynnika A dającego prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej. W ramach teorii Einsteina uzyskaliśmy jednak związek (21.27) pomiędzy współczynnikami A i B. Biorąc B w postaci ogólniejszej, tj. według (21.92) piszemy

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B = \frac{\omega^3 \left| \vec{\mathbf{d}}_{\beta\alpha} \right|^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar}.$$
(21.93)

gdzie $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (ze względu na rezonans pomiędzy częstością atomową, a częstością fali padającej). Sens fizyczny współczynnika A wynika oczywiście z teorii Einsteina, a nie z naszego – półklasycznego – wyprowadzenia.

Po przeprowadzeniu kwantowania pola elektromagnetycznego (a więc na gruncie elektrodynamiki kwantowej) możemy obliczyć prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) tego, że atom wzbudzony wyemituje foton w dowolnym kierunku i o dowolnej polaryzacji. Co jest zdumiewające to to, że uzyskamy wtedy dokładnie wynik (21.93). Pokazuje to jak nadzwyczajną intuicją fizyczną obdarzony był Einstein.

Czas życia wzbudzonego stanu atomowego

Na zakończenie naszych rozważań przypomnijmy, iż z doświadczenia wiadomo, że atom przygotowany w pewnym stanie wzbudzonym $|e\rangle$ (ang. excited) przebywa w tym stanie średnio przez pewien czas τ_A . Następnie emituje spontanicznie foton i przechodzi do stanu $|g\rangle$ o niższej energii. Energia wypromieniowanego fotonu wynosi $\hbar\omega \approx E_e^{(0)} - E_g^{(0)}$. Piszemy tu znak przybliżonej równości bowiem zasada nieoznaczoności mówi, że energia elektronu znajdującego się w stanie $|e\rangle$ przez czas τ_A jest określona z dokładnością ΔE taką, że

$$\Delta E \cdot \tau_A \sim \hbar. \tag{21.94}$$

Oczywiście wyemitowany foton ma energię określoną także z dokładnością do ΔE . Współczynnik A emisji spontanicznej jest przyjmowany jako miara czasu τ_A

$$\tau_A = \frac{1}{A}.\tag{21.95}$$

Wówczas $\Delta E \sim A\hbar$ jest miarą nieokreśloności energii atomu w stanie wzbudzonym, a także nieokreślonością energii fotonu. Innymi słowy mówimy, że $A\hbar$ jest szerokością atomowego poziomu wzbudzonego, natomiast $\tau_A = 1/A$ nazywamy jego czasem życia.

21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń

W rozdziale 20 stwierdziliśmy, że "małość" zaburzenia stanowi kryterium stosowalności rachunku zaburzeń. Sprowadza się to do warunku (20.67), to jest do (po odpowiedniej zmianie notacji)

$$\left|\left\langle \beta \left| W \right| \alpha \right\rangle\right| \ll \hbar \left| \omega_{\beta \alpha} \right|,\tag{21.96}$$

gdzie rolę W pełni operator (21.51). Według wprowadzonej notacji (21.54), warunek (21.96) zapisujemy jako

$$|A(\omega)D_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \tag{21.97}$$

 $\mathbf{280}$

Posługujemy się tu przybliżeniem dipolowym, więc wykorzystując (21.63) dostaniemy

$$|A(\omega)\,\omega_{\beta\alpha}\,d_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \tag{21.98}$$

Stosujemy też przybliżenie rezonansowe, zatem $\omega \approx |\omega_{\beta\alpha}|$. Dlatego też możemy napisać ciąg przybliżonych równości

$$A(\omega)|\omega_{\beta\alpha}| \approx A(\omega)\omega \approx |\vec{\mathbf{E}}|, \qquad (21.99)$$

wynikających ze wzoru (21.42) wiążącego natężenie pola elektrycznego fali z amplitudą $A(\omega)$. Dzięki temu sprowadzamy (21.98) do

$$\left| \vec{\mathbf{E}} \right| \left| d_{\beta\alpha} \right| \ll \hbar \left| \omega_{\beta\alpha} \right|. \tag{21.100}$$

Moment dipolowy atomu możemy dobrze oszacować iloczynem qa_0 , bowiem promień Bohra a_0 określa typowe rozmiary atomu, a zatem

$$q a_0 \left| \vec{\mathbf{E}} \right| \ll \hbar \left| \omega_{\beta \alpha} \right|. \tag{21.101}$$

Częstość przejść atomowych oszacujemy za pomocą energii jonizacji atomu wodoru (wynosi ona 13.6 eV, zaś energie typowych przejść optycznych są rzędu kilku eV). W ten sposób mamy

$$q a_0 | \vec{\mathbf{E}} | \ll E_I = \frac{\beta}{2a_0}.$$
 (21.102)

co w końcu sprowadza się do warunku

$$\left| \vec{\mathbf{E}} \right| \ll \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \tag{21.103}$$

nałożonego na amplitudę natężenia pola elektrycznego fali oddziałującej z atomem.

Uzyskany warunek stosowalności rachunku zaburzeń ma elegancką i przejrzystą interpretację fizyczną. Typowy promień atomu w stanie podstawowym jest rzędu a_0 (patrz (15.116)). Prawa strona warunku (21.103) jest zatem oszacowaniem natężenia pola elektrycznego protonu w odległości porównywalnej z rozmiarami atomu. Szacując liczbowo otrzymamy

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \approx 9 \cdot 10^9 \cdot \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{(0.5 \cdot 10^{-10})^2} \left(\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}\right) \approx 6 \cdot 10^{11} \left(\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}\right).$$
(21.104)

Stwierdzamy więc, że warunkiem stosowalności rachunku zaburzeń jest żądanie, aby pole elektryczne fali oddziałującej z atomem było znacznie mniejsze niż natężenie pola coulombowskiego wewnątrz atomu. Innymi słowy, zewnętrzne pole nie może "rozbijać" struktury atomu. Warunek ten jest doskonale spełniony w bardzo wielu praktycznych sytuacjach doświadczalnych, czyli rachunek zaburzeń jest stosowalny w szerokim zakresie natężeń pól zewnętrznych. Warunek (21.103) bywa nie spełniony dopiero w polu fali generowanej przez laser dużej mocy. Wtedy potrzebne są inne, nieperturbacyjne metody opisu teoretycznego. Zagadnienia takie wchodzą w zakres optyki kwantowej, czyli wybiegają poza tematykę niniejszych wykładów.

Część II

ROZDZIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE I ĆWICZENIOWE

Rozdział 22

(U.1) Cząstki i fale

22.1 Doświadczenia z polaryzacją fotonu

22.1.1 Przypomnienie

W rozdziale 1 omawialiśmy korpuskularną interpretację doświadczenia z polaryzacją fotonu. Wracamy do tego zagadnienia nieco zmieniając notację, co ilustruje poniższy rysunek. Przypomi-



Rys. 22.1: Schemat doświadczenia polaryzacyjnego.

namy, że sytuacja doświadczalna jest następująca: z lewej strony (wzdłuż os
iz)na polaryzator padają pojedyńcze fotony o polaryzacji liniowej

$$\vec{\mathbf{e}}_f = \vec{\mathbf{e}}_x \cos\theta + \vec{\mathbf{e}}_y \sin\theta, \tag{22.1}$$

przy czym kąt θ jaki tworzy wektor polaryzacji fotonu z osią x może być dowolny. Jest to parametr doświadczenia, który możemy kontrolować. Innymi słowy, sterując kątem θ możemy przygotować fotony o dowolnej polaryzacji danej w (22.1). Fotony te padają na polaryzator o kierunku przepuszczania $\vec{\mathbf{e}}_A = \vec{\mathbf{e}}_x$.

Na podstawie dyskusji z rozdziału 1 wiemy, że

• Prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez polaryzator wynosi

$$P_A = |\vec{\mathbf{e}}_f \cdot \vec{\mathbf{e}}_A|^2 = |(\vec{\mathbf{e}}_x \cos\theta + \vec{\mathbf{e}}_y \sin\theta) \cdot \vec{\mathbf{e}}_x|^2 = \cos^2\theta.$$
(22.2)

W zasadzie znak modułu jest tu niepotrzebny. Pozostawimy go, bowiem niczego on nie zmienia.

• Po przejściu fotonu przez polaryzator następuje redukcja stanu jego polaryzacji: staje się ona zgodna z kierunkiem $\vec{\mathbf{e}}_A$ – kierunkiem polaryzatora

$$\vec{\mathbf{e}}_f \xrightarrow{przejście} \vec{\mathbf{e}}_f' = \vec{\mathbf{e}}_A.$$
 (22.3)

W naszym przypadku mamy $\vec{\mathbf{e}}_{f}' = \vec{\mathbf{e}}_{x}$, tak bowiem ustawiony jest polaryzator.

Jeżeli teraz na drodze fotonu (o polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}'_f$), który przeszedł przez pierwszy polaryzator (A), umieścimy drugi polaryzator (B) o kierunku przepuszczalności $\vec{\mathbf{e}}_B = \vec{\mathbf{e}}_y$, to prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez ten drugi polaryzator wynosi

$$P_B = \left| \vec{\mathbf{e}}_f' \cdot \vec{\mathbf{e}}_A \right|^2 = \left| \vec{\mathbf{e}}_x \cdot \vec{\mathbf{e}}_y \right|^2 = 0.$$
(22.4)

Foton nie przejdzie przez polaryzator *B*. Doświadczenie to możemy podsumować stwierdzając, że dwa wzajemnie prostopadłe polaryzatory są nieprzezroczyste dla fotonu o dowolnej polaryzacji. Wniosek ten jest zarówno intuicyjnie oczywisty, jak i prosty do matematycznego uzasadnienia.

22.1.2 Trzy polaryzatory

Rozważymy teraz nieco bardziej złożoną sytuację eksperymentalną. Jak poprzednio foton padający (wzdłuż osi z) ma dowolną polaryzację daną wzorem (22.1). Na jego drodze umieszczono trzy polaryzatory. Dwa z nich (A i B) są ustawione tak jak poprzednio, tzn. $\vec{\mathbf{e}}_A = \vec{\mathbf{e}}_x$ oraz $\vec{\mathbf{e}}_B = \vec{\mathbf{e}}_y$. Cała różnica polega na tym, że pomiędzy tamte dwa, wstawiono dodatkowo trzeci



Rys. 22.2: Doświadczenie polaryzacyjne z trzema polaryzatorami.

polaryzator o kierunku przepuszczania

$$\vec{\mathbf{e}}_S = \vec{\mathbf{e}}_x \cos \alpha + \vec{\mathbf{e}}_y \sin \alpha,$$

gdzie α jest pewnym ustalonym kątem (którym też możemy manipulować). Szukamy teraz odpowiedzi na pytanie: czy foton padający o polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}_f$ danej w (22.1) przejdzie przez układ złożony z trzech polaryzatorów?

Wydawać by się mogło, że polaryzatory A i B zapewniają pochłonięcie fotonu, więc dodatkowe "utrudnienie" w postaci trzeciego – środkowego polaryzatora powinno "tym bardziej" uniemożliwić przejście fotonu. Intuicja podpowiada więc, że odpowiedzią na postawione pytanie powinno być: *nie, nie przejdzie*.

Trzeba jednak konsekwentnie przeanalizować problem, aby się upewnić, czy przypadkiem intuicja nas nie zawodzi. Foton na swej drodze natrafia kolejno na trzy polaryzatory, przez które przechodzi z określonym prawdopodobieństwem. Jeśli przejdzie, to następuje redukcja stanu jego polaryzacji. Zbadajmy zatem kolejne etapy zjawiska.

(22.5)

- 1. Foton o polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}_f$ (patrz (22.1)) przechodzi przez polaryzator A z prawdopodobieństwem $P_A = \cos^2 \theta$. Po przejściu, jego polaryzacja ulega redukcji i opisana jest wektorem $\vec{\mathbf{e}}'_f = \vec{\mathbf{e}}_A = \vec{\mathbf{e}}_x$.
- 2. Na polaryzator S (środkowy) pada więc foton o polaryzacji $\vec{\mathbf{e}}_{f}' = \vec{\mathbf{e}}_{x}$. Prawdopodobieństwo przejścia przez polaryzator (zgodnie z powyższą teorią) wynosi

$$P_{S} = \left| \vec{\mathbf{e}}_{f}' \cdot \vec{\mathbf{e}}_{S} \right|^{2} = \left| \vec{\mathbf{e}}_{x} \cdot (\vec{\mathbf{e}}_{x} \cos \alpha + \vec{\mathbf{e}}_{y} \sin \alpha) \right|^{2}$$
$$= \cos^{2} \alpha.$$
(22.6)

Przejście fotonu przez polaryzator S jest więc możliwe. Po przejściu, ponownie następuje redukcja stanu polaryzacji. Foton, który przeszedł przez polaryzator S ma więc polaryzację daną wektorem

$$\vec{\mathbf{e}}_{f}^{\prime\prime} = \vec{\mathbf{e}}_{S} = \vec{\mathbf{e}}_{x} \cos \alpha + \vec{\mathbf{e}}_{y} \sin \alpha.$$
(22.7)

3. Foton, który przeszedł przez polaryzator S ma polaryzację $\vec{\mathbf{e}}_{f}^{"}$ i pada na polaryzator B. Tym razem prawdopodobieństwo przejścia wynosi

$$P_B = \left| \vec{\mathbf{e}}_f'' \cdot \vec{\mathbf{e}}_B \right|^2 = \left| (\vec{\mathbf{e}}_x \cos \alpha + \vec{\mathbf{e}}_y \sin \alpha) \cdot \vec{\mathbf{e}}_y \right|^2$$
$$= \sin^2 \alpha, \qquad (22.8)$$

a jego polaryzację (po redukcji) określa wektor

$$\vec{\mathbf{e}}_1^{\prime\prime\prime\prime} = \vec{\mathbf{e}}_B = \vec{\mathbf{e}}_y. \tag{22.9}$$

A więc po przejściu przez trzy polaryzatory foton przechodzący ma polaryzację zgodną z kierunkiem $\vec{\mathbf{e}}_y$. Ponadto, przejście fotonu przez jeden z polaryzatorów jest zdarzeniem niezależnym od przejścia przez pozostałe dwa. Dlatego też stwierdzamy, że całkowite prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez trzy polaryzatory dane jest jako iloczyn trzech prawdopodobieństw

$$P_{przejścia} = P_A P_S P_B = \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha$$
(22.10)

Prawdopodobieństwo to znika, gdy $\alpha = 0^{\circ}$ (polaryzatory A i S są ustawione w tym samym kierunku) lub gdy $\alpha = 90^{\circ}$ (współliniowe są polaryzatory S i B), Nietrudno też zauważyć, że $P_{przejścia}$ jest (dla danego kąta θ) maksymalne, jeśli $\alpha = 45^{\circ}$, a więc gdy polaryzator S jest ustawiony "w pół drogi" pomiędzy A i B.

Wniosek : Kwantowo-mechaniczna analiza zjawiska polaryzacji wskazuje, że czysto intuicyjny wniosek jest BŁĘDNY. Ustawienie "dodatkowej" przeszkody sprawia, że uprzednio nieprzezroczysty układ polaryzatorów A i B, po ustawieniu polaryzatora S stał się częściowo przepuszczalny. Warunkiem częściowej przezroczystości jest ustawienie środkowego polaryzatora w sposób niewspółliniowy ani z A ani z B tj. tak, aby $\alpha \neq 0^0$ oraz $\alpha \neq 90^o$.

Rozdział 23

(U.2) Funkcje falowe i równanie Schrödingera

23.1 Równanie Kleina–Gordona

Przyjmijmy (na razie bez dowodu), że związki (2.23) pomiędzy operatorami a wielkościami fizycznymi rzeczywiście obowiązują. Spróbujemy więc, posługując się nimi, zbudować równanie falowe dla cząstki relatywistycznej o masie m – odpowiednik równania Schrödingera. Jak wiadomo, dla cząstki relatywistycznej energia i pęd są związane relacją

$$E = \sqrt{\vec{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4}.$$
 (23.1)

Gdybyśmy tu podstawili operatory (2.23) to mielibyśmy kłopot polegający na tym, że nie bardzo wiadomo co to jest pierwiastek z operatora różniczkowego. Naturalnym wyjściem jest podniesienie relacji (23.1) do kwadratu: $E^2 = \vec{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4$, gdzie teraz podstawiamy odpowiedniości (2.23). W ten sposób dostajemy równanie falowe o postaci

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\vec{\mathbf{r}},t) = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \Psi(\vec{\mathbf{r}},t) + m^2 c^4 \Psi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (23.2)$$

które łatwo przekształcamy do postaci

$$\left[\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0.$$
(23.3)

Równanie to jest znane jako równanie Kleina-Gordona i rzeczywiście występuje w relatywistycznej mechanice kwantowej (opisuje cząstkę bezspinową). Nie będziemy tu jednak zajmować się ani dyskusją ani zastosowaniami tego równania. Nasz wykład jest bowiem poświęcony tylko i wyłącznie nierelatywistycznej mechanice kwantowej, w której fundamentalną rolę pełni równanie Schrödingera.

23.2 Jednowymiarowe równanie Schrödingera

23.2.1 Ogólne omówienie

Jednowymiarowe równanie Schrödingera jest pewnym modelem matematycznym pozwalającym lepiej poznać i zrozumieć własności bardziej złożonych modeli odpowiadających bardziej realistycznym sytuacjom fizycznym. Co więcej, w wielu przypadkach stosując pewne techniki obliczeniowe, można zredukować zagadnienie do problemów jednowymiarowych. Dlatego też omówimy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x,t).$$
(23.4)

Równanie to opisuje więc cząstkę (bezspinową) o masie m poruszającą się w polu o potencjale V(x) (mówiąc ściślej, cząstkę o energii potencjalnej V(x)). Zakładamy, że V(x) nie zależy jawnie od czasu. Będziemy tutaj szukać tzw. rozwiązań stacjonarnych, tj. rozwiązań o postaci (patrz (2.49)-(2.53b))

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right), \qquad (23.5)$$

więc o rozseparowanej części przestrzennej $\psi(x)$ i czasowej. Podstawiając (23.5) do (23.4) otrzymujemy

$$E \psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x),$$
 (23.6)

gdzie zależny od czasu czynnik wykładniczy skraca się. Równanie typu (23.6) jest stacjonarnym równaniem Schrödingera. Jest to równanie typu zagadnienia własnego: pewien operator działając na funkcję $\psi(x)$ odtwarza tę funkcję pomnożoną przez czynnik E, który utożsamiamy z energią cząstki.

Rozwiązań równania (23.6) będziemy szukać w przestrzeni funkcji całkowalnych z kwadratem. W tym celu wygodnie jest zapisać to równanie w nieco innej postaci

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - U(x)\right]\psi(x) = \epsilon \psi(x)$$
(23.7)

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia

$$U(x) = \frac{2m}{\hbar} V(x), \qquad \epsilon = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \qquad (23.8)$$

Równanie (23.7) jest liniowym równaniem różniczkowym drugiego rzędu. Jego rozwiązania spełniać więc będą zasadę superpozycji, tj. kombinacja liniowa rozwiązań też będzie rozwiązaniem. Bez trudu można przeprowadzić matematyczną dyskusję własności tego równania w zależności od postaci funkcji U(x) – energii potencjalnej i od relacji pomiędzy ϵ – energią całkowitą, a U(x). Ten aspekt dyskusji jednak pominiemy. Będzie on omawiany przy rozwiązywaniu konkretnych przykładów.

Niech ψ_1 i ψ_2 będą dwoma różnymi rozwiązaniami równania (23.7). Twierdzimy, że ich wyznacznik Wrońskiego (tzw. wronskian), zdefiniowany jako funkcja zmiennej x:

$$W(x) = \psi_1'(x) \psi_2(x) - \psi_1(x) \psi_2'(x), \qquad (23.9)$$

jest tożsamościowo równy stałej. Istotnie, różniczkując obie strony powyższej definicji

$$W'(x) = \psi_1''(x) \psi_2(x) + \psi_1'(x) \psi_2'(x) \psi_1'(x) \psi_2'(x) - \psi_1(x) \psi_2''(x)$$

= $\psi_1''(x) \psi_2(x) - \psi_1(x) \psi_2''(x)$
= $[U\psi_1 + \epsilon\psi_1] \psi_2 - \psi_1 [U\psi_2 + \epsilon\psi_2] = 0,$ (23.10)

287

gdzie wykorzystaliśmy (23.7) do wyeliminowania drugich pochodnych. Ponieważ pochodna wronskianu dW(x)/dx = 0, to W(x) = const. A zatem mamy

$$\psi_1'(x)\,\psi_2(x) - \psi_1(x)\,\psi_2'(x) \equiv const.$$
(23.11)

Funkcje całkowalne w kwadracie (a takich rozwiązań poszukujemy) znikają przy $|x| \to \infty$. Wobec tego stała występująca w (23.11) musi być równa zeru. Wronskian dwóch różnych rozwiązań równania (23.7) jest więc równy zeru. Odwołamy się teraz do twierdzenia z teorii równań różnicz-kowych, które mówi, że dwa rozwiązania równania różniczkowego których wrońskian znika, są liniowo zależne. A więc $\psi_1(x) = \alpha \psi_2(x)$. Z drugiej strony wiemy, że dwie funkcje falowe różniące się o stały czynnik przedstawiają ten sam stan fizyczny (po normowaniu czynnik α przestaje odgrywać jakąkolwiek rolę). Wnioskujemy więc, że każdej dopuszczalnej wartości parametru ϵ w stacjonarnym równaniu Schrödingera odpowiada jedna funkcja falowa – jeden stan układu (cząstki).

23.2.2 U(x) – funkcja parzysta

Załóżmy, że występująca w równaniu (23.7) funkcja U(x) (energia potencjalna cząstki) jest funkcją parzystą

$$U(x) = U(-x). (23.12)$$

Dwukrotna zmiana znaku współrzędnej x nie zmienia operatora różniczkowego d^2/dx^2 , więc zamieniając $x \to -x$ w równaniu (23.7), wobec założenia (23.12) dostajemy

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - U(x)\right]\psi(-x) = \epsilon\psi(-x), \qquad (23.13)$$

skąd wnioskujemy, że jeśli $\psi(x)$ jest rozwiązaniem, to jest nim również $\psi(-x)$. Utwórzmy teraz kombinacje liniowe

parzystą:
$$\psi_{+} = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x))$$

nieparzystą: $\psi_{-} = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x))$ (23.14)

Oczywiście obie kombinacje są liniowo niezależne. Co więcej, obie spełniają równanie (23.7). Istotnie, zarówno $\psi(x)$ jak i $\psi(-x)$ spełniają (23.7), a zatem

$$\begin{bmatrix} \frac{d^2}{dx^2} - U(x) \end{bmatrix} \psi_{\pm}(x)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx^2} - U(x) \right) (\psi(x) \pm \psi(-x))$$

$$= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - U(x)\psi(x) \right) \pm \left(\frac{d^2\psi(-x)}{dx^2} - U(x)\psi(-x) \right) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left(\epsilon \psi(x) \pm \epsilon \psi(-x) \right)$$

$$= \epsilon \frac{1}{2} (\psi(x) \pm \psi(-x)) = \epsilon \psi_{\pm}(x), \qquad (23.15)$$

co chcieliśmy wykazać. Jeśli więc funkcja $\psi(x)$ jest rozwiązaniem równania Schrödingera (23.7), to również funkcje $\psi_{\pm}(x)$ są rozwiązaniami. Jednak równanie to może mieć tylko jedno rozwiązanie. Ponieważ $\psi_{\pm}(x)$ są liniowo niezależne (funkcja nie może być jednocześnie parzysta i

nieparzysta) więc rozwiązanie $\psi(x)$ musi być proporcjonalne albo do $\psi_+(x)$ albo do $\psi_-(x)$, wtedy odpowiednio $\psi_-(x)$ albo $\psi_+(x)$ znika tożsamościowo. Oznacza to, że rozwiązanie równania (23.7) przy parzystym potencjale [U(x) = U(-x)] jest funkcją albo parzystą albo nieparzystą. Rozwiązania obu typów są dopuszczalne, więc klasa rozwiązań rozpada się na dwie podklasy: parzyste i nieparzyste funkcje falowe. Z taką właśnie sytuacją spotkamy się badając, na przykład, zagadnienie symetrycznej studni potencjału (np. $V(x) = -V_0$, dla $x \in [-a, a]$) i oscylatora harmonicznego $(V(x) \propto x^2)$.

23.3 Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału

23.3.1 Wprowadzenie



Rys. 23.1: Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału.

Rozważymy jednowymiarowy model układu fizycznego, w którym swobodna cząstka (bezspinowa, o masie M) znajduje się w pudle o skończonej objętości. W jednym wymiarze odpowiada to założeniu, że energia potencjalna cząstki wynosi

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & |x| \ge a, \\ & & \\ 0, & |x| < a. \end{cases}$$
(23.16)

Rysunek ilustruje badaną sytuację – nieskończoną studnię potencjału. Odcinek $(-a, a) \subset \mathbb{R}$ modeluje ograniczoną objętość dostępną dla cząstki. Cząstka nie może mieć nieskończonej energii, więc jedynym sensownym rozwiązaniem równania Schrödingera dla $|x| \ge a$ jest $\psi(x) = 0$. Innymi słowy, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki na zewnątrz jamy potencjału jest równe zeru. Co więcej, energia cząstki jest skończona, czyli

mniejsza niż maksymalna energia potencjalna. W nieskończonej studni mogą więc występować jedynie stany związane. Punkt wyjścia do obliczeń funkcji falowej cząstki jest następujący:

• musi w obszarze |x| < a spełniać stacjonarne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x).$$
(23.17)

- znika poza obszarem |x| < a, tj. $\psi(x) = 0$, dla $|x| \ge a$.
- powinna być ciągła na granicach dostępnego obszaru, więc musi spełniać warunek

$$\psi(x = \pm a) = 0. \tag{23.18}$$

• musi być unormowana, to znaczy musi być

$$\int_{-a}^{a} dx \ |\psi(x)|^2 = 1.$$
(23.19)

Całka jest ograniczona do przedziału (-a, a), bowiem poza nim funkcja falowa znika.

23.3.2 Rozwiązanie równania Schrödingera

Przystępując do rozwiązania równania (23.17) wygodnie jest najpierw zapisać je w postaci

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + k^2\psi(x) = 0, (23.20)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$k = \sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}_+.$$
(23.21)

Równanie (23.20) jest równaniem różniczkowym typu oscylatora harmonicznego, więc od razu możemy wypisać jego rozwiązanie

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \tag{23.22}$$

gdzie stałe (w ogólności zespolone) trzeba dalej określić. Aby to zrobić, wykorzystamy warunki brzegowe (23.18), do których podstawiamy rozwiązanie (23.22). W ten sposób otrzymujemy parę równań

$$A e^{ika} + B e^{-ika} = 0 (23.23a)$$

$$A e^{-ika} + B e^{ika} = 0. (23.23b)$$

Jest to jednorodny układ równań względem nieznanych stałych A i B. Interesują nas wyłącznie rozwiązania nietrywialne. Warunkiem ich istnienia jest znikanie wyznacznika

$$\det \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ e^{-ika} & e^{ika} \end{pmatrix} = 0.$$
(23.24)

Warunek ten oznacza że $e^{2ika} - e^{-2ika} = 0$, lub równoważnie

$$\sin 2ka = 0, \tag{23.25}$$

co może być spełnione jedynie wtedy, gdy liczba k przyjmuje wartości

$$k = k_n = \frac{n\pi}{2a}, \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$
 (23.26)

Wielkość k jest z założenia dodatnia, więc liczby n przebiegają zbiór liczb naturalnych. Liczby k są związane z energią cząstki poprzez relację (23.21)) zatem energie E mogą także przyjmować jedynie określone wartości, takie że

$$k_n^2 = \frac{2ME_n}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{4a^2} \implies E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{8Ma^2}.$$
 (23.27)

Otrzymaliśmy więc skwantowane poziomy energetyczne. Kwantowanie energii jest tutaj konsekwencją warunków brzegowych: cząstka nie może "wyjść" poza obszar |x| < a.

Zwróćmy uwagę, że "matematycznie" rzecz biorąc, warunek (23.25) może być spełniony również dla k = 0, co oznaczałoby, że energia cząstki E = 0. W fizyce klasycznej jest to możliwe – odpowiada cząstce spoczywającej. Antycypując nieco ciąg wykładu, stwierdzamy, że na gruncie mechaniki kwantowej rozwiązanie E = 0 jest niedopuszczalne, łamałoby bowiem zasadę nieoznaczoności. Dlatego też przypadek n = 0, odpowiadający k = 0, został opuszczony jako fizycznie niedozwolony.

23.3.3 Funkcje falowe

Wracamy teraz do obliczeń stałych A i B. Ponieważ dozwolone wartości k są numerowane liczbą naturalną, więc również stałe A, B powinny być odpowiednio indeksowane. Równania (23.23) są liniowo zależne (ich wyznacznik znika). Wystarczy więc zbadać jedno z nich. A więc mamy

$$A_n e^{ik_n a} + B_n e^{-ik_n a} = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad B_n = -A_n e^{2ik_n a}.$$
(23.28)

Biorąc teraz k_n według wzoru (23.26) otrzymujemy

$$B_n = -A_n e^{in\pi} = -A_n (-1)^n = A_n (-1)^{n+1}.$$
(23.29)

Wynikają stąd dwa przypadki: n nieparzyste oraz n parzyste.

• Dla *n* nieparzystego, z (23.29) mamy $A_n = B_n$. Odpowiednia funkcja falowa wynika więc z (23.22) i (23.26):

$$\psi_n^{(+)}(x) = A_n e^{ik_n x} + A_n e^{-ik_n x}$$

$$= 2A_n \cos(k_n x)$$

$$= 2A_n \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right), \qquad (23.30)$$

gdzie górny znak (+) przy funkcji ψ oznacza, że liczba n jest nieparzysta. Stałą A_n (do tej pory nie określoną) wyznaczamy z warunku normowania

$$1 = 4|A_n|^2 \int_{-a}^{a} dx \cos^2\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)$$

= $4|A_n|^2 \left[\frac{x}{2} + \frac{2a}{4n\pi}\sin\left(2\frac{n\pi}{2a}x\right)\right]_{-a}^{a}$
= $4a|A_n|^2$, (23.31)

gdzie całkę nieoznaczoną wzięliśmy z tablic. Z powyższego mamy $|A_n| = 1/2\sqrt{a}$, więc wybierając fazę stałej A_n równą zeru, z (23.33) otrzymujemy unormowaną funkcję falową dla n nieparzystego

$$\psi_n^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right), \qquad n \text{ nieparzyste.}$$
 (23.32)

Zauważmy, że stała normalizacyjna a_N okazała się być niezależna od liczby kwantowej n (choć w ogólności wcale tak być nie musi).

• Dla n parzystego postępujemy zupełnie analogicznie. Z (23.29) mamy $B_n = -A_n$, więc

$$\psi_n^{(-)}(x) = A_n e^{ik_n x} - A_n e^{-ik_n x} = 2iA_n \sin(k_n x)$$

= $2iA \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right),$ (23.33)

gdzie, tym razem, górny znak (–) przy ψ oznacza, że liczba n jest parzysta. Stałą A znów wyznaczamy z warunku normowania, który daje

$$1 = 4|A_n|^2 \int_{-a}^{a} dx \sin^2\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) = 4a|A_n|^2, \qquad (23.34)$$

Ponownie $|A_n| = 1/2\sqrt{a}$ jest niezależne od n, zaś fazę stałej A znów bierzemy równą zeru. Unormowaną funkcja falowa dla n parzystego ma więc postać

$$\psi_n^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right), \qquad n \text{ parzyste.}$$
(23.35)

Uwaga. Funkcje $\psi_n^{(+)}(x)$ (*n* nieparzyste) są opatrzone znakiem (+), bo cosinus jest funkcją parzystą. Natomiast sinus jest funkcją nieparzystą, stąd znak (-) przy funkcjach falowych dla *n* parzystego.

23.3.4 Podsumowanie

W naszym modelu energia potencjalna cząstki jest funkcją parzystą. Wobec tego mogliśmy oczekiwać, że zbiór funkcji falowych rozpadnie się na dwie klasy.

• Parzyste funkcje falowe

$$\psi_{n=2p-1}^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{(2p-1)\pi}{2a} x\right), \qquad (23.36)$$

gdzie $p = 1, 2, 3, \dots$

• Nieparzyste funkcje falowe

$$\psi_{n=2p}^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{p\pi}{2a}x\right), \qquad (23.37)$$

gdzie $p = 1, 2, 3, \dots$

W obu przypadkach dozwolone energie dane są wzorem

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{8Ma^2}, \qquad \text{gdzie} \quad n = 2p - 1 \quad \text{lub} \quad n = 2p.$$
 (23.38)

Na zakończenie zwróćmy uwagę, że wraz ze wzrostem a (jama poszerza się) różnice pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{\hbar^2 \pi^2}{8Ma^2},$$
(23.39)

maleją, bowiem mianownik rośnie. W bardzo wielkim pudle, przynajmniej niżej leżące poziom (niezbyt duże n) są bardzo blisko siebie.

23.4 Jednowymiarowa, skończona studnia potencjału

23.4.1 Wprowadzenie



Rys. 23.2: Jednowymiarowa, skończona studnia potencjału.

Jednowymiarowa, lecz tym razem skończona jama potencjału jest bardzo uproszczonym modelem wielu sytuacji fizycznych (np. sił wiążących nukleony w jądrze atomowym). Oczywiście realne potencjały są ciągłe, co jednak sprawia, że rozwiązywanie odpowiedniego równania Schrödingera jest znacznie trudniejsze. Dlatego też poprzestaniemy tu na zbadaniu przypadku, w którym energia potencjalna cząstki jest zadana wzorem

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| > a, \\ -V_0, & \text{dla } |x| < a, \end{cases}$$
(23.40)

przy czym parametr $V_0 > 0$, co ilustruje rysunek obok. Energia całkowita E cząstki jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej. Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 2 (patrz (2.81)) dla energii $E < V_{max} = 0$ spodziewamy się, że w jamie występować będą stany związane o energiach tworzących zbiór dyskretny, zaś dla E > 0 będziemy mieć stany rozproszeniowe zachowujące się dla $|x| \gg a$ jak fale płaskie. Rozwiązywanie stacjonarnego równania Schrödingera w naturalny sposób "rozpada się" na dwie części.

23.4.2 Stany związane

Badamy najpierw sytuację, w której energia cząstki jest ujemna. Stacjonarne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera trzeba, ze względu na postać V(x), zapisać oddzielnie dla trzech obszarów zaznaczonych na rysunku. I tak mamy

obszary I i III (|x| > a):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -|E|\psi(x), \qquad (23.41a)$$

obszar II (|x| < a):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) - V_0\psi(x) = -|E|\psi(x).$$
(23.41b)

gdzie pisząc $E=-\left|E\right|$ uwzględniliśmy fakt, że energia cząstki jest ujemna. Wprowadzamy rzeczywiste i dodatnie wielkości pomocnicze

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}, \qquad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(V_0 - |E|\right)}, \qquad (23.42)$$

Za ich pomocą zapisujemy równania (23.41) w postaci

$$(|x| > a): \qquad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \varkappa^2 \psi(x) = 0,$$
 (23.43a)

$$(|x| < a): \qquad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0.$$
 (23.43b)

Rozwiązania tych równań są dobrze znane, są to bowiem równania różniczkowe typu oscylatora harmonicznego z tym, że (23.43a) odpowiada czysto urojonej częstości. Ich ogólne rozwiązania są następujące

$$(|x| > a): \qquad \psi(x) = Ce^{-\varkappa x} + De^{\varkappa x},$$
 (23.44a)

$$(|x| < a): \qquad \psi(x) = A\cos kx + B\sin kx.$$
 (23.44b)

Warto zwrócić uwagę, że W zasadzie wewnątrz jamy moglibyśmy równie dobrze napisać $\psi(x) = A_1 e^{-ikx} + B_1 e^{ikx}$. Szukamy jednak stanów związanych, a nie fal biegnących, dlatego wygodniej jest posłużyć się funkcjami trygonometrycznymi. Funkcje falowe muszą być normowalne (całkowalne w kwadracie). Wobec tego rozwiązania dla |x| > a trzeba omówić oddzielnie. Dla x < -a funkcja $e^{-\varkappa x}$ jest rozbieżna, więc w tym obszarze musimy wziąć C = 0. Analogicznie, dla x > a rozbieżna jest funkcja $e^{\varkappa x}$, skąd D = 0. Wobec tego żądanie normowalności (które jest natury fizycznej, a nie matematycznej) sprawia, że funkcja falowa musi być postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = De^{\varkappa x}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = A\cos kx + B\sin kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Ce^{-\varkappa x}, & x > a, \end{cases}$$
(23.45)

Stałe A, B, C i D są na razie nieokreślone. Będziemy je wyznaczać na podstawie warunków ciągłości. W punkcie x = -a funkcja falowa i jej pochodna muszą być ciągłe

$$\psi_I(x)\Big|_{x=-a} = \psi_{II}(x)\Big|_{x=-a}$$
 oraz $\frac{d\psi_I(x)}{dx}\Big|_{x=-a} = \frac{d\psi_{II}(x)}{dx}\Big|_{x=-a}$ (23.46)

Z relacji (23.45) wynika więc para równań

$$De^{-\varkappa a} = A\cos ka - B\sin ka, \tag{23.47a}$$

$$\varkappa De^{-\varkappa a} = kA\sin ka + kB\cos ka. \tag{23.47b}$$

Analogicznie w punkcie x = a musimy mieć

$$\psi_{II}(x)\Big|_{x=a} = \psi_{III}(x)\Big|_{x=a} \quad \text{oraz} \quad \frac{d\psi_{II}(x)}{dx}\Big|_{x=a} = \frac{d\psi_{III}(x)}{dx}\Big|_{x=a}$$
(23.48)

co, na mocy (23.45) prowadzi do równań

$$A\cos ka + B\sin ka = Ce^{-\varkappa a} \tag{23.49a}$$

$$-kA\sin ka + kB\cos ka = -\varkappa Ce^{-\varkappa a}.$$
(23.49b)

Równania (23.47) i (23.49) stanowią układ 4 równań jednorodnych z niewiadomymi A, B, C i D. Można go rozwiązywać metodą Cramera, lecz prościej jest to zrobić bezpośrednio. Z równań (23.47) eliminujemy stałą D, zaś z (23.49) stałą C i dostajemy

$$kA\sin ka + kB\cos ka = \varkappa A\cos ka - \varkappa B\sin ka$$
(23.50a)

$$-kA\sin ka + kB\cos ka = -\varkappa A\cos ka - \varkappa B\sin ka$$
(23.50b)

Odejmując stronami te równania dostajemy

$$2kA\sin ka = 2\varkappa A\cos ka \quad \stackrel{A\neq 0}{\Longrightarrow} \quad k \operatorname{tg} ka = \varkappa.$$
(23.51)

Dodając stronami równania (23.50) otrzymujemy

$$2kB\cos ka = -2\varkappa B\sin ka \quad \stackrel{B\neq 0}{\Longrightarrow} \quad k\operatorname{ctg} ka = -\varkappa.$$
(23.52)

Warunki (23.51) i (23.52) nie mogą być spełnione jednocześnie, bowiem z ich wymnożenie stronami wynika $k^2 = -\varkappa^2$, co jest sprzeczne, bo z założenia są to parametry dodatnie. Oznacza to, że stałe A i B nie mogą być jednocześnie różne od zera. Rozwiązania równania Schrödingera rozpadają się na dwie klasy

•
$$A \neq 0$$
 i $B = 0$, więc $\psi_{II}(x) = A \cos kx$, rozwiązania parzyste spełniające warunek (23.51);

• A = 0 i $B \neq 0$, czyli $\psi_{II}(x) = B \sin kx$, rozwiązania nieparzyste z warunkiem (23.52).

Wyniku tego można było z góry oczekiwać, bo energia potencjalna jest funkcją parzystą.

Warunki (23.51) i (23.52) zależą od wielkości pomocniczych k i \varkappa , czyli od energii cząstki i parametrów V_0 , a określających kształt jamy. Wynikną z nich warunki kwantowania energii, które przedyskutujemy dalej, po omówieniu funkcji falowych.

Rozwiązania parzyste

Rozwiązania parzyste odpowiadają $A\neq 0$ iB=0 przy warunku (23.51). W takim przypadku układ równań (23.47) i (23.49) redukuje się do

$$De^{-\varkappa a} = A\cos ka,\tag{23.53a}$$

$$A\cos ka = Ce^{-\varkappa a},\tag{23.53b}$$

bowiem równania (23.47b) i (23.49b) sprowadzają się do warunku (23.51). Z równań (23.53) widzimy, że $C = D = A e^{\varkappa a} \cos ka$, zatem na podstawie (23.45) możemy od razu wypisać parzystą funkcję falową

$$\psi^{(+)}(x) = \begin{cases} \psi_{I}^{(+)}(x) = A \cos ka e^{\varkappa(a+x)}, & x < -a, \\ \psi_{II}^{(+)}(x) = A \cos kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}^{(+)}(x) = A \cos ka e^{\varkappa(a-x)}, & x > a. \end{cases}$$
(23.54)

Funkcje te są istotnie parzyste i spełniają warunki ciągłości w punkcie x = -a, Pozostałą stałą A wyznaczymy z warunku normalizacji funkcji falowej

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^{2}$$

= $\int_{-\infty}^{-a} dx |\psi_{I}^{(+)}(x)|^{2} + \int_{-a}^{a} dx |\psi_{II}^{(+)}(x)|^{2} + \int_{a}^{\infty} dx |\psi_{III}^{(+)}(x)|^{2}.$ (23.55)

Podstawiając funkcje według wzoru (23.54) obliczamy niezbędne całki. Są one elementarne (można je wziąć z tablic całek) i w rezultacie otrzymujemy

$$1 = |A|^2 \left(\frac{1}{\varkappa}\cos^2 ka + a + \frac{1}{k}\sin ka\cos ka\right).$$
 (23.56)

Z warunku (23.51) mamy $k \sin ka = \varkappa \cos ka$, co pozwala przekształcić ostatni składnik w (23.56)

$$1 = |A|^{2} \left(\frac{1}{\varkappa}\cos^{2}ka + a + \frac{1}{k}\sin ka \cdot \frac{k}{\varkappa}\sin ka\right)$$
$$= |A|^{2} \left(a + \frac{1}{\varkappa}\right).$$
(23.57)

Wybierając fazę stałej normalizacyjnej równą zeru mamy w końcu

$$A = \sqrt{\frac{\varkappa}{a\varkappa + 1}},\tag{23.58}$$

co możemy podstawić do wzoru (23.54) uzyskując końcową postać parzystych funkcji falowych, dla których zachodzi warunek (23.51).

Rozwiązania nieparzyste

Rozumowanie nasze biegnie tu zupełnie analogicznie jak w przypadku rozwiązań parzystych, dlatego też przedstawimy je w skrócie. Tym razem mamy A = 0 i $B \neq 0$, przy czym spełniony być musi warunek (23.52). Z równań (23.47) i (23.49) mamy teraz

$$De^{-\varkappa a} = -B\sin ka = -Ce^{-\varkappa a}.$$
(23.59)

 $\mathbf{295}$

Wobec tego nieparzyste funkcje falowe wyrażają się wzorem

$$\psi^{(-)}(x) = \begin{cases} \psi_{I}^{(-)}(x) = -B \sin ka e^{\varkappa(a+x)}, & x < -a, \\ \psi_{II}^{(-)}(x) = B \sin kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}^{(-)}(x) = B \sin ka e^{\varkappa(a-x)}. & x > a. \end{cases}$$
(23.60)

Nieparzystość i ciągłość w x = a jest ewidentna. Normowanie znów przebiega tak samo, prowadząc do tego samego wyniku

$$B = \sqrt{\frac{\varkappa}{a\varkappa + 1}},\tag{23.61}$$

co kończy obliczenia nieparzystych funkcji falowych.

Poziomy energetyczne

Znalezione parzyste i nieparzyste funkcje falowe zależą od parametrów \varkappa i k. Musimy zastanowić się, jakie są dopuszczalne wartości tych parametrów. Trzeba więc starannie przedyskutować warunki (23.51) i (23.52), które określają \varkappa i k, a co za tym idzie, energię całkowitą cząstki. Zapiszmy te relacje raz jeszcze

rozw. parzyste :
$$ka \operatorname{tg} ka = \varkappa a,$$
 (23.62a)

rozw. nieparzyste :
$$ka \operatorname{ctg} ka = -\varkappa a,$$
 (23.62b)

pamiętając, że spełniona jest albo pierwsza albo druga. Oba powyższe równania są równaniami przestępnymi, których nie da się rozwiązać analitycznie. Przeprowadzimy dyskusję jakościową posługując się metodą graficzną W tym celu wprowadzimy bezwymiarowe i dodatnie zmienne

$$\xi = ka, \qquad \eta = \varkappa a. \tag{23.63}$$

Zmienne te nie są niezależne. Z ich definicji i z relacji (23.42) wynika, że możliwe wartości ξ i η spełniają

$$\xi^2 + \eta^2 = k^2 a^2 + \varkappa^2 a^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2.$$
(23.64)

Rozwiązania równania Schrödingera sparametryzowane wartościami k i \varkappa są więc ograniczone warunkiem (23.64). Z drugiej strony, warunki (23.62) możemy zapisać jako

rozw. parzyste :
$$\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$$
, (23.65a)

rozw. nieparzyste :
$$\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$$
, (23.65b)

Innymi słowy, rozwiązania parzyste odpowiadają takim energiom E, że spełnione są jednocześnie warunki (23.64) i (23.65a). Natomiast rozwiązania nieparzyste istnieją dla energii Espełniających(23.64) oraz (23.65b). Interpretując to geometrycznie stwierdzamy, że energie odpowiadające

• parzystym funkcjom falowym są wyznaczone przez punkty na płaszczyźnie (ξ, η) leżące na krzywych

$$\xi^{2} + \eta^{2} = \frac{2m}{\hbar^{2}} V_{0} a^{2}$$

$$\eta = \xi \operatorname{tg} \xi.$$
(23.66)

 $\mathbf{296}$



Rys. 23.3: Graficzne wyznaczanie dozwolonych energii cząstki w jednowymiarowej skończonej studni potencjału. Ilustracja do dyskusji równań (23.66) i (23.67).

• nieparzystym funkcjom falowym są wyznaczone przez punkty na płaszczyźnie $(\xi,\,\eta)$ leżące na krzywych

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2$$
 i $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi.$ (23.67)

Rysunek stanowi graficzną ilustrację powyższej dyskusji. Linie ciągłe są wykresem funkcji $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ (zmienne ξ i η są z założenia dodatnie). Linie przerywane to wykresy zależności $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$. Kropkowane okręgi mają promienie równe liczbom całkowitym, a więc odpowiadają $2mV_0a^2/\hbar^2 = n$. Promień dowolnego takiego okręgu (nie zaznaczonego na rysunku) wynosi $R = \sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$. Z analizy rysunku wynikają następujące wnioski.

- 1. Dla dowolnej wartości iloczynu V_0a^2 istnieje co najmniej jeden poziom o parzystej funkcji falowej. Równania (23.66) (linia ciągła i kropkowana) mają co najmniej jedno rozwiązanie. Jeśli $V_0a^2 < \pi^2\hbar^2/(8m)$ to w jamie mamy tylko poziom parzysty żadna krzywa przerywana nie przecina się z okręgiem o promieniu mniejszym niż $\pi/2$. W przypadku studni skończonej, odwrotnie niż w przypadku przypadku studni nieskończonej, mamy skończoną liczbę poziomów energetycznych. Okrąg o dowolnym promieniu przecina skończoną ilość tangensoid.
- 2. W przypadku studni scharakteryzowanej przez iloczy
n $V_0 a^2$ taki, że

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \leqslant V_0 a^2 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m},\tag{23.68}$$

występuje w niej jeden poziom parzysty i jeden nieparzysty. Okrąg o promieniu mniejszym ni
ż π przecina jedną krzywą ciągłą i jedną przerywaną. Równania (23.66) i (23.67) mają po jednym rozwiązaniu.

3. Dyskusję tą można kontynuować. Przy coraz większym iloczynie V_0a^2 liczba możliwych poziomów rośnie. Okręgi mają coraz większy promień i przecinają coraz więcej linii krzywych zarówno ciągłych jak i przerywanych. Ilość rozwiązań równań (23.66) i (23.67) rośnie.

Wraz ze wzrostem iloczynu $V_0 a^2$ w studni pojawiają się nowe poziomy, na przemian parzyste i nieparzyste.

4. Jeśli liczba $\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$ jest duża, to odpowiedni okrąg ma duży promień i przecina wiele tangensoid. Liczba poziomów w studni jest duża. Wówczas, dla niezbyt dużych wartości zmiennej ξ tangensoidy są przecinane przez okrąg bardzo blisko punktów $\xi_n = n\pi/2$, gdzie n liczba naturalna (niezbyt duża). W takim przypadku możemy w przybliżeniu napisać

$$\xi^{2} = k^{2}a^{2} = \frac{2ma^{2}}{\hbar^{2}} \left(V_{0} - |E| \right) \approx \frac{n^{2}\pi^{2}}{4}$$
$$\implies \qquad E = -|E| \approx E_{n} = -V_{0} + \frac{n^{2}\hbar^{2}\pi^{2}}{8ma^{2}}$$
(23.69)

Wnioskujemy więc, że struktura nisko leżących poziomów energetycznych w skończonej studni potencjalnej (takiej, że $V_0 \gg \hbar^2/2ma^2$) jest praktycznie identyczna ze strukturą poziomów występujących w jamie nieskończonej (por. (23.38)). Jest to zrozumiałe, bowiem cząstka o energii niewiele większej niż $-V_0$ (tuż ponad dnem głębokiej jamy) "słabo czuje", że jama jest faktycznie skończona. Parametr \varkappa jest stosunkowo duży i funkcja falowa cząstki poza jamą (tj. $\psi_I(x)$ oraz $\psi_{III}(x)$) bardzo szybko zanika. Sytuacja fizyczna jest bardzo zbliżona do przypadku studni o nieskończonej głębokości. Dlatego jama nieskończona jest nie tylko "ćwiczeniem rachunkowym", jest ona modelem (przybliżonym) głębokiej jamy skończonej.

Zwróćmy uwagę, że jamę charakteryzuje iloczyn V_0a^2 . Studnia wąska i głęboka ma własności podobne do studni płytkiej i szerokiej. Rozważamy tu stany związane o energiach $E < V_0$ więc w jamie płytkiej i szerokiej poziomy energetyczne są rozłożone bardzo gęsto, zaś w jamie wąskiej i głębokiej stosunkowo rzadko. Wybór jednego z tych modeli zależy od tego jakie zjawiska fizyczne chcemy opisywać. Na przykład jądro atomowe odpowiada raczej jamie głębokiej (siły jądrowe są mocne) i wąskiej (jądro ma małe rozmiary, bo siły jądrowe są krótkozasięgowe).

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w studni

W mechanice klasycznej cząstka o energii mniejszej niż V_0 , z prawdopodobieństwem 1 (z pewnością) znajduje się wewnątrz studni, tj. w obszarze |x| < a). Jak wygląda sytuacja w mechanice kwantowej? Funkcja falowa poza studnią nie jest tożsamościowo równa zeru. Wskazuje to, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarach I i II (patrz rysunek 23.2) jest różne od zera. Zbadajmy dokładniej P_S prawdopodobieństwo znalezienia cząstki wewnątrz studni. Zgodnie z probabilistyczną interpretacją funkcji falowej, szukane prawdopodobieństwo to

$$P_{S}^{(\pm)} = \int_{-a}^{a} dx |\psi^{(\pm)}(x)|^{2} = \int_{-a}^{a} dx |\psi_{II}^{(+)}(x)|^{2}$$
$$= \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \int_{-a}^{a} dx \left\{ \begin{array}{c} \cos^{2} ka \\ \sin^{2} ka \end{array} \right\},$$
(23.70)

co wynika z podstawienia odpowiednich (parzystych i nieparzystych) funkcji falowych i stałej normalizacyjnej. Całki bierzemy z tablic i mamy

$$P_{S}^{(\pm)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(\frac{x}{2} \pm \frac{\sin 2kx}{4k}\right) \Big|_{-a}^{a}$$
$$= \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a \pm \frac{\sin ka \cos ka}{k}\right).$$
(23.71)

Znaki w nawiasie odpowiadają typowi stanu związanego.

Dla rozwiązań parzystych obowiązuje warunek (23.51), to jest równość $k \sin ka = \varkappa \cos ka$. Zatem z (23.71)

$$P_S^{(+)}q = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\sin^2 ka}{\varkappa}\right).$$
(23.72)

Z elementarnej trygonometrii wynika, że

$$\frac{1}{\sin^2 ka} = 1 + \operatorname{ctg}^2 ka = 1 + \frac{k^2}{\varkappa^2} = \frac{k^2 + \varkappa^2}{\varkappa^2}, \qquad (23.73)$$

gdzie w drugiej równości ponownie wykorzystaliśmy warunek (23.51). Wobec tego

$$P_S^{(+)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\varkappa}{k^2 + \varkappa^2}\right).$$
(23.74)

Wyrażenie to warto dalej przekształcić

$$P_{S}^{(+)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \cdot \frac{a\varkappa^{2}+ak^{2}+\varkappa}{k^{2}+\varkappa^{2}}$$

$$= \frac{\varkappa^{2}(1+a\varkappa)+a\varkappa k^{2}+k^{2}-k^{2}}{(1+a\varkappa)(k^{2}+\varkappa^{2})}$$

$$= 1 - \frac{k^{2}}{(1+a\varkappa)(k^{2}+\varkappa^{2})}$$
(23.75)

Zanim przejdziemy do dyskusji, obliczym
y $P_S^{(-)}$ dla funkcji (stanów) nieparzystych. W tym wypadku z
 (23.71)mamy

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a - \frac{\sin^2 ka}{\varkappa}\right).$$
(23.76)

Dla stanów nieparzystych obowiązuje warunek (23.52): $k \cos ka = -\varkappa \sin ka$, więc

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\cos^2 ka}{\varkappa}\right).$$
(23.77)

Podobnie jak dla stanów parzystych, z (23.52) dostajemy

$$\frac{1}{\cos^2 ka} = 1 + \operatorname{tg}^2 ka = 1 + \frac{k^2}{\varkappa^2} = \frac{k^2 + \varkappa^2}{\varkappa^2}, \qquad (23.78)$$

co prowadzi do prawdopodobieństwa

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\varkappa}{k^2 + \varkappa^2}\right), \qquad (23.79)$$

tego samego co (23.74) dla stanów parzystych.

Wobec tego prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w jamie jest takie same dla stanów parzystych i nieparzystych. Możemy pominąć indeks rozróżniający stany i napisać

$$P_S = 1 - \frac{k^2}{(1+a\varkappa)(k^2+\varkappa^2)} = 1 - \frac{\hbar(V_0 - |E|)}{V_0(\hbar + a\sqrt{2m|E|})},$$
(23.80)

gdzie wykorzystaliśmy określenia (23.42). Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obrębie studni jest (inaczej niż w przypadku klasycznym) mniejsze od jedności.

Energia E cząstki związanej jest (przypominamy) ujemna. Jeśli E jest tylko nieco większa niż $-V_0$ (tzn. $|E| < V_0$ tylko nieznacznie) wówczas licznik ostatniego wyrażenia jest bliski zeru. Dla energii tuż ponad dnem jamy $P_S \approx 1$, a więc rzeczywiście sytuacja jest zbliżona do przypadku jamy nieskończonej. Gdy energia cząstki rośnie (tzn. gdy |E| maleje) prawdopodobieństwo P_S staje się coraz mniejsze. Dla cząstki o energii niewiele mniejszej od zera (|E| małe) P_S zbliża się do zera. Wraz ze wzrostem E (spadkiem |E|) "chętniej" przebywa poza jamą, a więc wnika do obszarów I i III, gdzie funkcje falowe zanikają coraz wolniej (bowiem parametr \varkappa staje się coraz mniejszy). Klasycznie rzecz biorąc jest to niemożliwe, obszary I i III są, dla cząstki klasycznej o energii E < 0, niedostępne. Zjawisko wnikania cząstki do obszaru klasycznie zabronionego jest efektem typowo kwantowo-mechanicznym. Cząstka może przeniknąć przez (klasycznie nieprzenikalną) barierę potencjału. Dzieje się tak na przykład, przy promieniotwórczych rozpadach jąder atomowych.

23.4.3 Stany rozproszeniowe

Współczynniki odbicia i transmisji

W tym przypadku energia całkowita cząstki $E > V_{max} = 0$ jest dodatnia. Najpierw, podobnie jak w przypadku stanów związanych, musimy zbudować odpowiednie (stacjonarne) równanie Schrödingera. Analogicznie jak poprzednio mamy

obszary I i II (|x| > a):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x), \qquad (23.81a)$$

obszar III (|x| < a):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - V_0 \psi(x) = E \psi(x)$$
(23.81b)

Ponownie, choć nieco inaczej, wprowadzamy rzeczywiste i dodatnie parametry pomocnicze

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \qquad K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)},$$
 (23.82)

i zamiast równań (23.81) mamy teraz

$$(|x| > a): \qquad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0,$$
 (23.83a)

$$(|x| < a): \qquad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + K^2 \psi(x) = 0.$$
 (23.83b)

Oba równania są znanego typu i mają rozwiązania w postaci fal płaskich (stany rozproszeniowe)

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = Ce^{iKx} + De^{-iKx}, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x > a, \end{cases}$$
(23.84)

Natrafiamy tu na pierwszy problem związany z falami płaskimi. Warunki zszycia (ciągłości) funkcji falowych prowadzą do czterech równań (funkcje i pochodne, ciągłość w dwóch punktach).

Funkcje (23.84) zaś (w najogólniejszej postaci) zawierają aż sześć stałych, więc co najmniej dwie z nich nie mogą być wyznaczone. Druga trudność to oczywiście nienormowalność fal płaskich. Aby jednak nie komplikować sobie życia pakietami falowymi pozostaniemy przy falach płaskich.

Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 2, w obszarze I (x < -a) fala Ae^{ikx} nadbiega z lewa i biegnie w prawo, jest to więc fala padająca, której według (2.72) odpowiada prąd prawdopodobieństwa

$$J_{pad} = \frac{\hbar k}{m} |A|^2. \tag{23.85}$$

Współczynnik A będący miarą liczby cząstek padających uznamy za znany. Analogicznie, w tymże obszarze, fala Be^{-ikx} biegnie z prawa na lewo (w kierunku malejących x), jest to więc fala odbita. Odpowiada jej strumień prawdopodobieństwa

$$J_{odb} = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2, (23.86)$$

co wynika z relacji (2.73). Z intuicyjnych – fizycznych – przesłanek oczekujemy, że w obszarze III (x > a) będzie obecna jedynie fala przechodząca, biegnąca z lewa na prawo, a zatem jedynie fala typu e^{ikx} . Prowadzi to do wniosku, że fali typu e^{-ikx} w obszarze III nie powinno być, a więc G = 0. W obszarze III pozostaje więc fala przechodząca Fe^{ikx} , której odpowiada prąd prawdopodobieństwa

$$J_{przech} = \frac{\hbar k}{m} |F|^2, \qquad (23.87)$$

Zanim pójdziemy dalej, zwróćmy uwagę, że wektory falowe wszystkich trzech dyskutowanych fal mają jeden i ten sam wektor falowy k. Nie zawsze tak być musi. Tutaj wynika to stąd, że w obszarach I i III energia potencjalna cząstki jest jednakowa i równa zero. Wobec tych uwag, badana funkcja falowa ma postać zmodyfikowaną

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = Ce^{iKx} + De^{-iKx}, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Fe^{ikx}, & x > a, \end{cases}$$
(23.88)

gdzie amplituda A jest znana, zaś B, C, D
iE musimy w zasadzie obliczyć. Postąpimy jednak nieco inaczej. A mianowicie zdefiniujemy współczy
nniki

$$R = \frac{|J_{odb}|}{|J_{pad}|} = \frac{|B|^2}{|A|^2},$$
(23.89a)

$$T = \frac{|J_{przech}|}{|J_{pad}|} = \frac{|F|^2}{|A|^2},$$
(23.89b)

przy czym drugie równości wynikają z podstawienia relacji (23.85)–(23.87). Można powiedzieć, że współczynniki te przedstawiają odpowiednio stosunek liczby cząstek odbitych do liczby cząstek padających i stosunek liczby cząstek przechodzących do ilości cząstek padających. Współczynniki R i T nazwiemy

- R współczynnik odbicia (ang. reflection),
- T współczynnik przejścia (transmisji) (ang. transmission).

Głównym celem naszych rozważań będzie obliczenie właśnie tych współczynników. Wybierając omówiony sposób opisu i koncentrując się na obliczeniach współczynników R i T tracimy probabilistyczną interpretację funkcji falowej. Funkcji nieunormowanych nie wolno nam interpretować jako amplitudy gęstości prawdopodobieństwa. Nie możemy więc, na przykład, całkować $|\psi_{II}(x)|^2$ w celu otrzymania prawdopodobieństwa znalezienia cząstki wewnątrz studni. Takie postępowanie (przy wybranej metodzie interpretacyjnej) byłoby bez sensu.

Obliczenia R i T

Przystępujemy więc do obliczeń amplitud B, i F w zależności od A. Współczynniki (amplitudy) C i D są nam niepotrzebne. Poszukiwane amplitudy znajdziemy zszywając funkcje (23.88)) i ich pochodne w punktach $x = \pm a$. Konstruujemy więc odpowiednie równania.

1. Ciągłość w x = -a, tj. $\psi_I(-a) = \psi_{II}(-a)$:

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{-iKa} + De^{iKa},$$
 (23.90)

2. Ciągłość pochodnych w x = -a, tj. $\psi'_I(-a) = \psi'_{II}(-a)$:

$$ikAe^{-ika} - ikBe^{ika} = iKCe^{-iKa} - iKDe^{iKa}.$$
(23.91)

3. Ciągłość w x = a, tj. $\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a)$:

$$Ce^{iKa} + De^{-iKa} = Fe^{ika}, (23.92)$$

4. Ciągłość pochodnych w x = a, tj. $\psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a)$:

$$iKCe^{iKa} - iKDe^{-iKa} = ikFe^{ika}$$
(23.93)

Równania (23.90)–(23.93) to układ równań, który mamy rozwiązać względem B i F. W zasadzie rozwiązanie układu czterech równań z czterema niewiadomymi nie stanowi problemu. Naszkicujemy jednak tok rozwiązania, aby uzyskane wyniki miały, jak najprostszą i możliwie wygodną do dyskusji, postać.

Najpierw badamy równania (23.92) i (23.93), aby obliczyć z nich (niepotrzebne nam) amplitudy C i D. Wygodnie jest pomnożyć przedtem równanie (23.92) przez K. Mamy wtedy parę równań

$$KCe^{iKa} + KDe^{-iKa} = KFe^{ika},$$

$$KCe^{iKa} - KDe^{-iKa} = kFe^{ika}.$$
(23.94)

Równania te dodajemy i odejmujemy stronami i wyliczamy amplitudy C i D. Wyniki są następujące

$$C = \frac{F}{2} \left(1 + \frac{k}{K} \right) e^{ika - iKa}, \qquad D = \frac{F}{2} \left(1 - \frac{k}{K} \right) e^{ika + iKa}, \qquad (23.95)$$

Kolejny etap rozwiązania omawianego układu równań polega na wykorzystaniu równań (23.90) i (23.91), do których podstawiamy obliczone amplitudy C iD dostając

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = = \frac{F}{2} \left(1 + \frac{k}{K} \right) e^{ika - 2iKa} + \frac{F}{2} \left(1 - \frac{k}{K} \right) e^{ika + 2iKa}, kAe^{-ika} - kBe^{ika} = = \frac{F}{2} (K + k)e^{ika - 2iKa} - \frac{F}{2} (K - k)e^{ika + 2iKa},$$
(23.96)

Przekształcenie polegające na zastąpieniu funkcji wykładniczych $e^{\pm 2ika}$ odpowiednimi funkcjami trygonometrycznymi prowadzi do układu równań

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Fe^{ika}\cos 2Ka - \frac{ik}{K}Fe^{ika}\sin 2Ka,$$

$$Ae^{-ika} - Be^{ika} = Fe^{ika}\cos 2Ka - \frac{iK}{k}Fe^{ika}\sin 2Ka.$$
(23.97)

Dodając stronami równania (23.97) łatwo obliczamy amplitudę F w zależności od A

$$F = \frac{Ae^{-2ika}}{\cos 2Ka - \frac{i}{2}\left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K}\right)\sin 2Ka}.$$
(23.98)

Odejmując stronami równania (23.97) wyliczamy B w zależności od F, które następnie wyrażamy poprzez (23.98). W ten sposób otrzymujemy

$$B = \frac{\frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K}\right) \sin 2Ka}{\cos 2Ka - \frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K}\right) \sin 2Ka} \cdot Ae^{-2ika}.$$
(23.99)

Układ (23.90)–(23.93) jest więc rozwiązany. Mając bowiem F możemy bez trudu z równań (23.95) obliczyć pozostałe amplitudy, to jest C i D.

Do znalezienia współczynników transmisji i odbicia potrzebujemy nie samych amplitud B i F, lecz ich modułów. Liczniki obu wyrażeń nie są kłopotliwe. Mianownik zaś wymaga pewnej uwagi. Omówimy więc w skrócie sposób obliczenia

$$\left| \cos 2Ka - \frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K} \right) \sin 2Ka \right|^{2}$$

$$= \cos^{2} 2Ka + \frac{1}{4} \left(\frac{K^{2} + k^{2}}{kK} \right)^{2} \sin^{2} 2Ka$$

$$= \cos^{2} 2Ka + \left(1 + \frac{K^{4} + k^{4} - 2k^{2}K^{2}}{4k^{2}K^{2}} \right) \sin^{2} 2Ka$$

$$= 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K} \right)^{2} \sin^{2} 2Ka \qquad (23.100)$$

Obliczywszy kwadrat modułu mianownika wyrażeń (23.98) i (23.99) możemy wypisać kwadraty modułów amplitud B i F. Po podzieleniu ich przez $|A|^2$ otrzymamy współczynniki odbicia i transmisji

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K}\right)^2 \sin^2 2Ka},$$
(23.101)

$$R = \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K}\right)^2 \sin^2 2Ka}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K}\right)^2 \sin^2 2Ka}.$$
(23.102)

Współczynniki te, jak od razu widać, mają własność

$$R + T = 1, (23.103)$$

która jest równoważna stwierdzeniu, że $|A|^2 = |B|^2 + |F|^2$. Jest to odzwierciedlenie warunku zachowania liczby cząstek. Liczba cząstek odbitych od studni (powracających w lewo) i przechodzących (oddalających się do $+\infty$) jest równa liczbie cząstek padających. Podkreślmy, że w sytuacji klasycznej wszystkie cząstki "pokonałyby" jamę potencjału i przeszły do $x = +\infty$. Sytuacja kwantowa jest więc istotnie różna od klasycznej.

Rezonanse

Obliczone współczynniki odbicia i transmisji mają jeszcze jedną ciekawą i ważną własność. Jeżeli spełniony jest warunek

$$\sin 2Ka = 0 \qquad \Longleftrightarrow \qquad Ka = \frac{n\pi}{2},\tag{23.104}$$

to wówczas ze wzorów (23.101) i (23.102) wynika, że T = 1 oraz R = 0. Sytuację taką, w której nie ma cząstek odbitych nazywamy *rezonansem*. W rezonansie wszystkie cząstki padające z $x = -\infty$ "mijają" studnię i oddalają się do $x = +\infty$. Warunek (23.104), po wstawieniu K według definicji (23.82), daje

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)} = \frac{n\pi}{2a} \implies E_n^{rez} = -V_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$
 (23.105)

Energie rezonansowe, po odpowiednim przecechowaniu skali energii pokrywają się z energiami stanów związanych w nieskończonej studni potencjalnej.

23.4.4 Rozpraszanie niskoenergetyczne

Rozpraszanie niskoenergetyczne zachodzi wtedy, gdy (dodatnia) energia cząstek padających jest znacznie mniejsza niż głębokość studni potencjalnej. Przyjmijmy więc, że zachodzą nierówności

$$E \ll V_0$$
, lub równoważnie $\frac{E}{V_0} \ll 1.$ (23.106)

Posługując się tym założeniem ponownie omówimy powyższe rezultaty. Zauważmy przede wszystkim, że w konsekwencji warunku (23.106) mamy

$$\frac{K}{k} = \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \approx \sqrt{\frac{V_0}{E}} \gg 1,$$

$$\frac{k}{K} = \sqrt{\frac{E}{V_0 + E}} \approx \sqrt{\frac{E}{V_0}} \ll 1.$$
(23.107)

Wobec tego w wyrażeniach dla współczynników transmisji i odbicia możemy zaniedbać składnik k/K w porównaniu z K/k. A zatem, w przypadku rozpraszania niskoenergetycznego mamy

$$T = \frac{1}{1 + \frac{K^2}{4k^2}\sin^2 2Ka}, \qquad R = \frac{\frac{K^2}{4k^2}\sin^2 2Ka}{1 + \frac{K^2}{4k^2}\sin^2 2Ka}.$$
 (23.108)

Ilora
z $K^2/k^2 \gg 1,$ więc na ogół mianowniki powyższych formuł są duże. W szcze
ólności, przy $E \to 0,$ many $k^2 \to 0,$ więc

$$T(E) \xrightarrow[E \to 0]{} 0, \qquad R(E) \xrightarrow[E \to 0]{} 1,.$$
 (23.109)

Gdy energia cząstek padających rośnie wówczas pojawiają się rezonanse. Jeśli $2Ka = n\pi$, wówczas $T(E_n^{rez}) = 1$ oraz $R(E_n^{rez}) = 0$. Rezonanse te odpowiadają energiom o wartościach

$$E_n^{rez} = -V_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}, \qquad (23.110)$$

co, w tym przypadku warto przedyskutować bardziej szczegółowo.

304

Energie – dyskusja dodatkowa

Dla wygody dalszej dyskusji wprowadzimy parametr pomocniczy v, taki że

$$v = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}_+ \qquad \Longrightarrow \qquad V_0 = \frac{v^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$
 (23.111)

Energie rezonansowe (23.110) możemy więc zapisać jako

$$E_n^{rez} = (n^2 - v^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$
(23.112)

Rozważamy tu stany rozproszeniowe, dla cząstek o dodatnich energiach, oznacza to, że musi być spełniony warunek

$$n > v. \tag{23.113}$$

Z drugiej strony, mówimy tu o rozpraszaniu nisko
energetycznym, w którym $E \ll V_0$, co trzeba pogodzić z żądaniem (23.113). W szczególności, w rezonansie też musi być
 $E_n^{rez} \ll V_0$, co pociąga za sobą żądanie

$$(n^2 - v^2)\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2} \ll V_0 = v^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2},$$
(23.114)

gdzie wykorzystaliśmy (23.111) i (23.112). Z (23.114) oczywiście wynika, że

$$n^2 \ll 2v^2 \implies n \ll \sqrt{2}v.$$
 (23.115)

Ponieważ równiez obowiązuje relacja (23.113), więc możemy napisać n = [v] + p, gdzie [v] oznacza część całkowitą *(entier)* liczby $v \in \mathbb{R}_+$, zaś $p = 1, 2, \ldots$, jest liczbą naturalną. Przy takiej notacji, zamiast (23.115) mamy

$$[v] + p \ll \sqrt{2} v \qquad \Longrightarrow \qquad p \ll v \left(\sqrt{2} - \frac{[v]}{v}\right). \tag{23.116}$$

Iloraz [v]/v jest mniejszy od jedności, lecz rzędu jedności, a zatem możemy napisać

$$\frac{p}{v} \ll \sqrt{2} - 1.$$
 (23.117)

Warunek (23.117) można łatwo spełnić, jeśli

- $\mathbb{R}_+ \ni v \gg 1$, czyli gdy v jest dużą dodatnią liczba rzeczywistą;
- $p \in \mathbb{N}$, jest jedną z pierwszych kilku (kilkunastu) liczb naturalnych.

Z powyższej dyskusji wynikają następujące wnioski.

1. Głębokość jamy jest duża, gd
yvjest dużą (dodatnią) liczbą rzeczywistą, co w zestawieniu
z (23.111) oznacza, że

$$V_0 \gg \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$
 (23.118)

Nierówność ta mówi nam, co to znaczy, że głebokość jamy jest duża w porównaniu z energią cząstek padających.

2. W rezonansie n = [v] + p, gdzie p jest ograniczone do co najwyżej kilkunastu pierwszych liczb naturalnych.

W konsekwencji możemy wyprowadzić przybliżone wyrażenie dla energii rezonansowych. Na podstawie (23.112) mamy

$$E_n^{rez} = (n-v)(n+v)\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2} = ([v]+p-v)([v]+p+v)\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}.$$
 (23.119)

Zwróćmy uwagę, że teraz energie rezonansowe numeruje już liczba
 p. Ponieważ $p \ll v,$ więc w przybliżeniu

$$E_p^{rez} = 2pv \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = pv \frac{\pi^2 \hbar^2}{4ma^2}.$$
 (23.120)

Podstawiając v z drugiej relacji (23.111) otrzymujemy energie rezonansowe jako

$$E_p^{rez} = p \frac{\pi \hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}}.$$
 (23.121)

Stąd wynika, że pomiędzy dwoma kolejnymi rezonansami mamy odstęp energetyczny wynoszący

$$(\Delta E)^{rez} = E_{p+1}^{rez} - E_p^{rez} = \frac{\pi\hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}}.$$
(23.122)

Chcemy, aby nasze rozważania stosowały się przynajmniej dla kilku kolejnych rezonansów. Jednocześnie jednak mówimy o rozpraszaniu niskoenergetycznym. Energie przynajmniej kilku rezonansów muszą więc spełniać warunek $E \ll V_0$. Oznacza to, że odległości pomiędzy rezonansami także muszą być małe w porównaniu z V_0 . Powinien więc być spełniony dodatkowy warunek

$$\frac{\pi\hbar}{a}\sqrt{\frac{V_0}{2m}} \ll V_0 \qquad \Longrightarrow \qquad V_0 a^2 \gg \frac{\pi^2\hbar^2}{2m},\tag{23.123}$$

co jest zgodne z warunkiem (23.118) i potwierdza spójność naszych rozważań.

Zależność współczynnika transmisji od energii

Na mocy oznaczeń (23.82) współczynnik transmisji (23.108) możemy zapisać w postaci

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0 + E}{4E} \sin^2 \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right]}.$$
(23.124)

Jest on równy jedności w rezonansie, gdy argument sinusa jest wielokrotnością π . Poza rezonansami T(E) dość szybko spada, bowiem mianownik ma wartość sporo większą od jedności. Współczynnik odbicia R = 1 - T ma wtedy znaczącą wartość i większość cząstek padających ulega odbiciu, a stosunkowo niewiele przechodzi do $x = +\infty$. Jest to zasadniczo odmienne odmienne od analogicznej sytuacji klasycznej, w której wszystkie cząstki przechodziłyby do $x = +\infty$.

Zbadajmy dokładniej zachowanie T(E). Jeszcze raz obliczmy odległość (w funkcji energii) pomiędzy dwoma kolejnymi rezonansami. Argumenty sinusa w (23.124) muszą różnić się o π . Zatem

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E_{p+1}^{rez})} - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E_p^{rez})} = \frac{\pi}{2a}, \qquad (23.125)$$

co zapisujemy w postaci równoważnej

$$\sqrt{1 + \frac{E_{p+1}^{rez}}{V_0}} - \sqrt{1 + \frac{E_p^{rez}}{V_0}} = \frac{\pi\hbar}{2a} \sqrt{\frac{1}{2mV_0}}.$$
(23.126)



Rys. 23.4: Zależność współczynnika transmisji T = T(E) od energii (E >)) cząstek padających dla rozpraszania niskoenergetycznego. Wykres przedstawia zależność przybliżoną. W okolicach E = 0 współczynnik transmisji powinien dążyć do zera. Wartość E/V_0 przebiega zakres od około 0.001 do 0.1. Inne parametry zostały tak dobrane, aby zapewnić przejrzystość rysunku.

Ponieważ badamy rozpraszanie niskoenergetyczne $(E/V_0 \ll 1)$, więc możemy pierwiastki po lewej rozwinąć w szeregi, ograniczając się do wyrazów pierwszego rzędu. W ten sposób otrzymujemy

$$\left(1 + \frac{E_{p+1}^{rez}}{2V_0}\right) - \left(1 + \frac{E_p^{rez}}{2V_0}\right) \approx \frac{\pi\hbar}{2a} \sqrt{\frac{1}{2mV_0}}.$$
(23.127)

Wynika stąd, że odległość pomiędzy rezonansami wynosi

$$(\Delta E)^{rez} = E_{p+1}^{rez} - E_p^{rez} \approx \frac{\pi\hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}},$$
 (23.128)

co jest w pełni zgodne z oszacowaniem (23.122).

Szerokość rezonansów

Wykres zależności T = T(E) sugeruje, że rezonanse są wąskie w porównaniu z odległościami pomiędzy nimi. Przeprowadźmy więc oszacowanie szerokości rezonansów, która na rysunku została oznaczona przez Γ . Wprowadźmy w tym celu pomocniczą funkcję

$$f(E) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \sin\left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)}\right], \qquad (23.129)$$

za pomocą której współczynnik transmisji zapisujemy w postaci

$$T(E) = \frac{1}{1 + f^2(E)}.$$
(23.130)

W rezonansie wartość funkcji pomocniczej wynosi

$$f(E_p^{rez}) = 0, (23.131)$$

bowiem argument sinusa jest wtedy wielokrotnością π . Dalszą dyskusję T(E) prowadzimy rozwijając funkcję f(E) w szereg Taylora dla energii $E = E_p^{rez} + \Delta E$, przy czym ograniczymy się do wyrazów pierwszego rzędu

$$f(E_p^{rez} + \Delta E) = f(E_p^{rez}) + \Delta E \cdot \left. \frac{df(E)}{dE} \right|_{E=E_p^{rez}}.$$
 (23.132)

W rezonansie pierwszy składnik znika i możemy T(E) przybliżyć wzorem

$$T(E_p^{rez} + \Delta E) \approx \frac{1}{\left. 1 + \left(\Delta E \cdot \frac{df(E)}{dE} \right|_{E=E_p^{rez}} \right)^2}.$$
(23.133)

Współczynnik transmisji poza rezonansem spada do wartości $\frac{1}{2}$, jeśli

$$\left|\Delta E \cdot \frac{df(E)}{dE}\right|_{E=E_p^{rez}} = 1,$$
(23.134)

co pozwoli nam obliczyć ΔE , a następnie szerokość rezonansu $\Gamma = 2\Delta E$. Na podstawie (23.129) obliczmy pochodną występującą w (23.134). Otrzymujemy

$$\frac{df(E)}{dE}\Big|_{E=E_{p}^{rez}} = \frac{d}{dE} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_{0}+E}{E}} \sin \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^{2}} (V_{0}+E)} \right] \right\}_{E=E_{p}^{rez}} \\
= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2\sqrt{1+V_{0}/E}} \left(-\frac{V_{0}}{E^{2}} \right) \sin \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^{2}} (V_{0}+E)} \right] \\
+ \sqrt{\frac{V_{0}+E}{E}} \cos \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^{2}} (V_{0}+E)} \right] \\
\times 2a \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^{2}}{2m(V_{0}+E)}} \cdot \frac{2m}{\hbar^{2}} \right\}_{E=E_{p}^{rez}}.$$
(23.135)

Pierwszy składnik znika, bowiem w rezonansie argument sinusa jest wielokrotnością π . Jednocześnie cosinus tegoż argumentu wynosi ±1. Zatem po uproszczeniu dostajemy

$$\frac{d f(E)}{dE}\Big|_{E=E_{p}^{rez}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_{0}+E}{E}} \cdot (\pm 1) \cdot \frac{2ma}{\hbar^{2}} \sqrt{\frac{\hbar^{2}}{2m(V_{0}+E)}}\Big|_{E=E_{p}^{rez}}.$$

$$= \pm \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E_{p}^{rez}}}.$$
(23.136)

Wstawiając moduł obliczonej pochodnej do (23.134) wyliczamy DeltaE i dostajemy

$$\Delta E = \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} = \frac{\hbar^2}{ma} \sqrt{\frac{2mE_p^{rez}}{\hbar^2}} = \frac{\hbar^2}{ma} k_p^{rez}.$$
(23.137)

Szerokość rezonansu wynosi więc

$$\Gamma_p = 2\Delta E = \frac{2\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} = \frac{2\hbar^2}{ma} k_p^{rez}, \qquad (23.138)$$

gdzie możemy podstawić energię E_p^{rez} według wzoru (23.121). Szerokość rezonansów rośnie więc wraz z energią, co przynajmniej jakościowo widać na rysunku 23.4. Zauważmy, że stosunek szerokości rezonansów do odległości między nimi wynosi

$$\frac{\Gamma_p}{(\Delta E)^{rez}} = \frac{2\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} \cdot \frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{V_0}} = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{E_p^{rez}}{V_0}} \ll 1,$$
(23.139)

bowiem rozważamy tu rozpraszanie niskoenergetyczne. Widzimy, że rezonanse są rzeczywiście znacznie węższe niż odległości między nimi.

23.5 Cząstka swobodna i pakiet falowy

Ponownie rozważymy problem jednowymiarowy (uogólnienie do trzech wymiarów nie jest trudne). Omawiamy cząstkę (bezspinową, o masie m) swobodną, nie oddziałującą z niczym. Jej energia potencjalna V(x) = 0. W rozdziale 2 omawialiśmy ruch takiej cząstki, której odpowiada funkcja falowa (dla ustalenia uwagi biegnąca z lewa na prawo) o postaci fali płaskiej

$$\psi(x,t) = C e^{ikx - i\omega t}, \tag{23.140}$$

spełniająca pełne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t).$$
(23.141)

przy czym energia $E = \hbar \omega$ i pęd $p = \hbar k$ są związane warunkiem

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$
(23.142)

Fale płaskie są jednak nienormowalne. Jednym ze sposobów ominięcia tej trudności jest rozważanie pakietów falowych.

23.5.1 Pakiet falowy

Ogólna dyskusja pakietu jednowymiarowego

Kłopot z normowanie fali płaskiej wynika stąd, że fala taka rozciąga się w całej przestrzeni. Pakiet falowy, rozumiany intuicyjnie, to taka superpozycja fal płaskich, która jest ograniczona (zlokalizowana) przestrzennie. Superpozycji takiej dokonamy, zauważając, że w fali płaskiej (23.140) liczba k (a zatem i $\omega(k) = \hbar k^2/2m$) pełni rolę parametru. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera (równania liniowego, dla którego suma rozwiązań jest też rozwiązaniem) może być więc przedstawione pakietem falowym o postaci

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \ C(k) \ e^{ikx - i\omega t}, \qquad (23.143)$$

gdzie funkcja C(k) zastępuje stałą C z równania (23.140). Podstawiając ten pakiet do równania Schrödingera (23.141) stwierdzamy, że pakiet spełnia je pod warunkiem, że dla każdego $k \in \mathbb{R}$ spełniony jest warunek

$$\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0. (23.144)$$

Jest to znany nam już związek dyspersyjny, który oczywiście uznajemy za nadal obowiązujący.

Ze wzoru (23.143) wynika, że w chwili początkowej $t = t_0 = 0$ mamy

$$\psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \ C(k) \ e^{ikx}, \tag{23.145}$$

a więc funkcja C(k) jest transformatą Fouriera początkowej funkcji falowej. Na mocy teorii transformacji Fouriera możemy więc napisać

$$C(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi(x,0) \ e^{-ikx}.$$
(23.146)

Pakiet falowy wprowadziliśmy po to, aby uniknąć problemów z normalizacją, na które natknęliśmy się przy falach płaskich. Chcemy więc, aby $\psi(x,t)$ dana w (23.143) była "porządną" funkcją falową. Chcemy więc, aby całka

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ |\psi(x,t)|^2, \tag{23.147}$$

była skończona. Zbadajmy, jak całka $I[\psi]$ wiąże się z funkcją C(k) określającą pakiet. Do (23.147) wstawiamy dwukrotnie pakiet (23.143)

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dk \ C^*(k) \ e^{-ikx+i\omega(k)t}$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dk' \ C(k') \ e^{ik'x-i\omega(k')t}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' \ C^*(k) \ C(k') \ e^{i[\omega(k)-i\omega(k')]t}$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dx \ e^{i(k'-k)x}.$$
(23.148)

Całka po dx produkuje (jak wiadomo z teorii dystrybucji) $2\pi\delta(k'-k)$. W rezultacie, całka po dk' staje się trywialna i otrzymujemy

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ |\psi(x,t)|^2 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk \ |C(k)|^2.$$
(23.149)

A zatem widzimy, że pakiet falowy $\psi(x, t)$ jest normowalną funkcją falową, jeśli tylko jego profil C(k) jest funkcją całkowalną w kwadracie. Co więcej, warunek (23.149) jest spełniony dla dowolnej chwili czasu (prawa strona nie zależy od t, więc i lewa też nie). Wystarczy więc, że pakiet początkowy $\psi(x, 0)$ będzie normowalny.

Nie ma przeszkód, aby dalej prowadzić ogólne i abstrakcyjne rozwiązania. Lepiej jednak omówić konkretny przykład, tzw. pakiet gaussowski.

23.5.2 Pakiet gaussowski

Jak już powiedzieliśmy, pakiet falowy kojarzymy z obiektem dobrze zlokalizowanym przestrzennie. Załóżmy, że w chwili początkowej $t_0 = 0$, cząstka została tak przygotowana, że jej funkcja falowa miała postać

$$\psi(x,0) = A \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0 x\right).$$
(23.150)

Stałą A wyznaczamy z warunku normowania do jedności

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ |\psi(x,0)|^2 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) \\ = |A|^2 a \sqrt{\pi} \implies A = \left(\frac{1}{a^2 \pi}\right)^{1/4},$$
(23.151)

gdzie fazę liczby ${\cal A}$ przyjęliśmy równą zero. Tak przygotowana funkcja falowa

$$\psi(x,0) = \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2a} + ik_0x\right),$$
(23.152)

odpowiada gęstości prawdopodobieństwa

$$\rho(x,0) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right).$$
(23.153)

Jest to oczywiście profil gaussowski o maksimum w punkcie x = 0i o szerokości

$$\Delta x = a. \tag{23.154}$$

Profil gaussowski szybko zanika gdy |x| rośnie. Możemy więc uznać, że początkowy pakiet falowy $\psi(x, 0)$ jest rzeczywiście dobrze zlokalizowany w otoczeniu x = 0. Obliczmy jeszcze gęstość prądu prawdopodobieństwa dla chwili początkowej

$$J(x,0) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x,0) \frac{\partial \psi(x,0)}{\partial x} - \psi(x,0) \frac{\partial \psi^*(x,0)}{\partial x} \right)$$
$$= \frac{\hbar}{2mi} 2ik_0 |A|^2 \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x,0).$$
(23.155)

Możemy więc powiedzieć, że "chmura" prawdopodobieństwa (w chwili $t_0=0)$ porusza się z prędkością

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}, \tag{23.156}$$

gdzie $p_0 = \hbar k_0$ kojarzymy ze (średnim) pędem cząstki (czy może lepiej z odpowiednikiem klasycznego pędu cząstki, trzeba bowiem zachować daleko posuniętą ostrożność przy doszukiwaniu się analogii klasycznych). Nieco wyprzedzając tok wykładu, możemy powiedzieć, że wartość oczekiwana pędu cząstki (w chwili $t_0 = 0$) dana jest całką

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi^*(x,0) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \ \psi(x,0),$$
 (23.157)

która po obliczeniach daje $\langle p \rangle = \hbar k_0$, potwierdzając tym samym powyższy wniosek. Sens fizyczny i sposoby obliczeń wartości oczekiwanych dla różnych wielkości fizycznych omówimy później. Poprzestaniemy tu na stwierdzeniu, że bardziej formalna analiza potwierdza, że średni pęd cząstki opisywanej pakietem falowym $\psi(x,0)$ wynosi $\langle p \rangle = p_0 = \hbar k_0$. Podkreślmy jednak, że $\langle p \rangle$ jest wartością oczekiwaną (średnią) pędu cząstki, a to nie jest to samo co pęd rozumiany w sensie mechaniki klasycznej.

Znając już podstawowe własności pakietu obliczymy jego profil C(k). Na podstawie formuł (23.146) i (23.150) otrzymujemy więc

$$C(k) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{a^2 \pi}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2} + i(k_0 - k)x\right].$$
(23.158)

Całka tu występująca jest znana z tablic, a mianowicie wynosi

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-\alpha y^2 + \beta y} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \ \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right).$$
(23.159)

A zatem, po dopasowaniu oznaczeń dostajemy

$$C(k) = \left(\frac{a^2}{4\pi^3}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{1}{2}a^2(k_0-k)^2\right],$$

$$\left(\frac{a^2}{4\pi^3}\right)^{1/4} = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}}.$$
(23.160)

Pęd cząstki związany jest z liczbą (wektorem falowym) wzorem $p = \hbar k$, więc profil C(k), a ściślej

$$|C(k)|^2 = \left(\frac{a^2}{4\pi^3}\right)^{1/2} \exp\left[-a^2(k_0-k)^2\right], \qquad (23.161)$$

możemy interpretować jako rozkład prawdopodobieństwa tego, że (w chwili początkowej $t_0 = 0$) pęd cząstki wynosi $p = \hbar k$. Dlatego właśnie, mówiąc o ruchu pakietu z prędkością v_0 przypominaliśmy o ostrożności. Nie ma przeszkód w przypisaniu prędkości pakietowi (jego centrum), ale to wcale nie to samo co pęd cząstki, którego rozkład prawdopodobieństwa opisuje profil (23.160). Maksimum rozkładu przypada w $k = k_{max} = k_0$ i odpowiada wartości średniej pędu, jakiej oczekujemy na podstawie powyższych rozważań. Rozmycie pędu (szerokość profilu $|C(k)|^2$) wynosi

$$\Delta p = \hbar \Delta k = \frac{\hbar}{a}. \tag{23.162}$$

Zwróćmy uwagę, że stąd i z (23.154) wynika

$$\Delta x \Delta p = \hbar \Delta k \Delta x = \hbar, \tag{23.163}$$

co stanowi intuicyjne (nieścisłe) wyprowadzenie zasady nieoznaczoności położenie–pęd. Nie możemy jednocześnie określić położenia i pędu cząstki z dowolną dokładnością. Zasada nieoznaczoności (23.163) orzeka, że określając jedną z tych wielkości (np. położenie przez zwężanie pakietu, czyli przez zmniejszanie parametru a) powodujemy automatyczne zwiększenie rozmycia drugiej z nich (np. Δp rośnie wtedy jak 1/a). I na odwrót, poszerzając pakiet (a maleje) zwiększamy Δx , czyli możemy powiedzieć, że położenie cząstki się rozmywa – staje się coraz bardziej nieokreślone – cząstka się delokalizuje. Natomiast rozmycie pędu będzie maleć, pęd cząstki będzie coraz lepiej określony. W granicy $a \to \infty$, pakiet falowy przechodzi w falę płaską, cząstka ma dobrze określony pęd, lecz jednocześnie $\Delta x \to \infty$ – przestajemy cokolwiek wiedzieć o położeniu cząstki. Fakty te nie mają nic wspólnego z dokładnością przyrządów pomiarowych. Jest własność natury, zasadniczo różniąca świat mechaniki kwantowej od świata klasycznego. Nadmieńmy jeszcze, że ścisłe wyprowadzenie zasady nieoznaczoności będzie przedmiotem oddzielnych rozważań.

23.5.3 Ewolucja pakietu gaussowskiego

Mamy więc w ręku wszystkie dane, aby zbadać ewolucję pakietu falowego w czasie. Wynika ona z formuły (23.143), do której wstawiamy C(k) według (23.160) oraz $\omega(k)$. A zatem, dla t > 0 otrzymujemy

$$\psi(x,t) = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \exp\left[-\frac{a^2}{2} \left(k - k_0\right)^2 + ikx - \frac{i\hbar k^2}{2m} t\right].$$
(23.164)

Obliczenie tej całki i doprowadzenie jej do czytelnej postaci, choć koncepcyjnie proste, są dość żmudne i wymagają wielu przekształceń. Uporządkujmy najpierw wykładnik

$$w = -\frac{a^2}{2} \left(k^2 - 2kk_0 + k_0^2 \right) + ikx - \frac{i\hbar t}{2m} k^2$$

$$= -k^2 \left(\frac{a^2}{2} + \frac{i\hbar t}{2m} \right) + k \left(a^2 k_0 + ix \right) - \frac{k_0^2 a^2}{2}$$

$$= -\alpha k^2 + \beta k - \frac{1}{2} k_0^2 a^2, \qquad (23.165)$$

gdzie wprowadziliśmy oczywiste tymczasowe oznaczenia. Z (23.164) mamy teraz

$$\psi(x,t) = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}k_0^2 a^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} dk \ e^{-\alpha k^2 + \beta k},$$
(23.166)

a to jest całka postaci (23.159). Wobec tego (w/g oznaczeń z (23.165)) mamy

$$\psi(x,t) = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}k_0^2 a^2\right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right)$$

$$= \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\pi}{\frac{a^2}{2} + \frac{it\hbar}{2m}}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}k_0^2 a^2 + \frac{(a^2k_0 + ix)^2}{4\left(\frac{a^2}{2} + \frac{it\hbar}{2m}\right)}\right]$$

$$= \frac{A}{\sqrt{1 + i\sigma t}} \exp\left[-\frac{1}{2}k_0^2 a^2 + \frac{(a^2k_0 + ix)^2}{2a^2(1 + i\sigma t)}\right], \qquad (23.167)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$\sigma = \frac{\hbar}{ma^2}.$$
(23.168)

Trzeba znów uporządkować wykładnik w eksponencie wyrażenia (23.167).

$$w' = -\frac{1}{2}k_0^2 a^2 + \frac{k_0^2 a^4 + 2ik_0 x a^2 - x^2}{2a^2(1 + i\sigma t)}$$
$$= \frac{-x^2 + 2ik_0 x a^2 - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)}.$$
(23.169)

W liczniku można dodać i odjąć ten sam składnik.

$$w' = \frac{-x^2 + ik_0x(2a^2 + 2a^2i\sigma t) - ik_0x \cdot 2a^2i\sigma t - i\sigma tk_0^2a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)}$$

$$= ik_0 x + \frac{-x^2 + 2k_0 x a^2 \sigma t - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)}$$
(23.170)

I dalej, znów dodajemy i odejmujemy w liczniku

$$w' = ik_0 x + \frac{-x^2 + 2k_0 x a^2 \sigma t - k_0^2 a^4 \sigma^2 t^2 + k_0^2 a^4 \sigma^2 t^2 - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)}$$
$$= ik_0 x + \frac{-(x - k_0 a^2 \sigma t)^2 - i\sigma t k_0^2 a^4 - k_0^2 a^4(i\sigma t)^2}{2a^2(1 + i\sigma t)}$$
$$= ik_0 x - \frac{(x - k_0 a^2 \sigma t)^2}{2a^2(1 + i\sigma t)} - \frac{1}{2}i\sigma t k_0^2 a^2.$$
(23.171)
Porównując ten wynik z poprzednio wprowadzonymi oznaczeniami, zauważamy, że

$$k_0 a^2 \sigma = k_0 a^2 \frac{\hbar}{ma^2} = \frac{\hbar k_0}{m} = v_0,$$

$$\frac{1}{2} \sigma k_0^2 a^2 = \frac{1}{2} v_0 k_0 = \frac{\hbar k_0^2}{2m} = \omega_0.$$
 (23.172)

Wreszcie doprowadzamy wykładnik z równania (23.167) do postaci końcowej

$$w' = ik_0x - i\omega_0t - \frac{(x - v_0t)^2}{2a^2(1 + i\sigma t)},$$
(23.173)

którą podstawiamy do wyjściowej formuły. A zatem, pakiet falowy dla chwilt>0dany jest wzorem

$$\psi(x,t) = \frac{A}{\sqrt{1+i\sigma t}} e^{ik_0x - i\omega_0 t} \exp\left[-\frac{(x-v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right].$$
(23.174)

Można jeszcze pozbyć się "zespoloności" z współczynnika normalizacyjnego. W tym celu zapiszmy liczbę zespoloną w postaci wykładniczej

$$1 + i\sigma t = \sqrt{1 + \sigma^2 t^2} e^{2i\theta(t)}, \qquad \text{gdzie} \quad \text{tg } 2\theta(t) = \sigma t = \frac{\hbar t}{ma^2}.$$
(23.175)

Uwzględniając wartość współczynnika Az $\left(23.151\right)$ zapisujemy nasz pakiet jako

$$\psi(x,t) = \left(\frac{1}{a^2\pi}\right)^{1/4} \frac{e^{-i\theta(t)}}{(1+\sigma^2 t^2)^{1/4}} \times e^{ik_o x - i\omega_0 t} \exp\left[-\frac{(x-v_0 t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right],$$
(23.176)

co stanowi finalną postać ewoluującej w czasie funkcji falowej – pakietu falowego.

Własności ewoluującego pakietu gaussowskiego

Mając już gotową postać pakietu falowego możemy obliczyć gęstość prawdopodobieństwa w funkcji czasu. Z(23.176)od razu dostajemy

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^{2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi a^{2} (1+\sigma^{2}t^{2})}} \exp\left[-\frac{(x-v_{0}t)^{2}}{a^{2}(1+\sigma^{2}t^{2})}\right].$$
(23.177)

Zbadajmy normowanie pakietu dla dowolnej chwili czasu, tj. spełnienie warunku

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \rho(x,t)$$

= $\frac{1}{\sqrt{\pi a^2 (1+\sigma^2 t^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \exp\left[-\frac{(x-v_0 t)^2}{a^2 (1+\sigma^2 t^2)}\right].$ (23.178)

Zamiana zmiennych $y=x-v_0t\,$ i oznaczeni
e $\,a^2(1+\sigma^2t^2)=b^2\,$ sprowadza powyższy warunek do całki

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \rho(x,t) = \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ \exp\left(-\frac{y^2}{b^2}\right),\tag{23.179}$$

co na mocy (23.159) daje

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ \rho(x,t) = \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi b^2} = 1, \qquad (23.180)$$

a więc pakiet falowy raz unormowany pozostaje zawsze unormowany. Ewolucja zgodna z równaniem Schrödingera nie zmienia normowania funkcji falowej.

Aby dalej omówić własności pakietu falowego obliczymy gęstość prądu prawdopodobieństwa. Potrzebujemy do tego pochodnej $\partial \psi(x,t)/\partial x$. Pakiet jest opisany funkcją wykładniczą, więc różniczkowanie jest proste. Z (23.176) otrzymujemy

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} = \psi(x,t) \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right).$$
(23.181)

Obliczenie prądu prawdopodobieństwa jest więc proste

$$J(x,t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x,t) \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} - \psi(x,t) \frac{\partial \psi^*(x,t)}{\partial x} \right)$$

$$= \frac{\hbar}{2mi} |\psi(x,t)|^2 \left[\left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} \right) - \left(-ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2(1 - i\sigma t)} \right) \right]$$

$$= \frac{\hbar}{2mi} |\psi(x,t)|^2 \left[2ik_0 + 2i \operatorname{Im} \left(\frac{x - v_0 t}{a^2(1 - i\sigma t)} \right) \right]$$
(23.182)

Proste przekształcenia liczb zespolonych prowadzą do

$$J(x,t) = \frac{\hbar k_0}{m} |\psi(x,t)|^2 \left[1 + \frac{(x-v_0t)\sigma t}{k_0 a^2 (1+\sigma^2 t^2)} \right].$$
(23.183)

23.5.4 Dyskusja

Pakiet falowy wyobrażamy sobie jako swego rodzaju "chmurę" gęstości prawdopodobieństwa daną wzorem (23.177), tj.

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2$$

= $\frac{1}{\sqrt{\pi a^2 (1+\sigma^2 t^2)}} \exp\left[-\frac{(x-v_0 t)^2}{a^2 (1+\sigma^2 t^2)}\right].$ (23.184)

Wyobrażamy sobie, że chmura ta porusza się wraz z cząstką. Istotnie, powyższa formuła upoważnia do takiego intuicyjnego spojrzenia, bowiem maksimum rozkładu

$$x_{max} = v_0 t = \frac{\hbar k_0}{m} t, (23.185)$$

przesuwa się z prędkością $v_0 = p_0/m$, czyli z taką jakiej byśmy oczekiwali dla cząstki o pędzie p_0 . Przypominamy jednak, że $\rho(x,t)$ mówi o tym jaka jest gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu x, a nie o tym gdzie znajduje się cząstka. Co więcej, ze wzoru (23.184) widzimy, że rozkład prawdopodobieństwa przygotowany jako gaussowski, pozostaje takim dla wszystkich innych chwil czasu. Jego szerokość wynosi

$$a' = a\sqrt{1+\sigma^2 t^2} = a\sqrt{1+\left(\frac{\hbar}{ma^2}\right)^2 t^2},$$
 (23.186)

a więc rośnie wraz z upływem czasu. Mówimy, że pakiet ulega rozmyciu – poszerza się (choć cały czas pozostaje unormowany). Ruch pakietu nie jest więc prosty, co jeszcze lepiej widać z wyrażenia (23.183) dla prądu prawdopodobieństwa. Oznaczmy $x = x_{max} + y$, gdzie y ujemne odpowiada "tyłowi" pakietu, zaś y dodatnie jego "przodowi". Biorąc pod uwagę (23.185), z (23.183) otrzymujemy

$$J(x_{max} + y, t) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x_{max} + y, t) \left(1 + \frac{y\sigma t}{k_0 a^2 (1 + \sigma^2 t^2)}\right).$$
(23.187)

Wynika stąd, że dla centrum pakietu (gdzie y = 0) mamy

$$J(x_{max},t) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x_{max},t).$$
(23.188)

co dodatkowo "uprawomocnia" nasz wniosek, że centrum pakietu porusza się z klasyczną pręd-kością $v_0 = p_0/m = \hbar k_0/m$.

Dyskusja części pakietu "z tyłu" (y < 0) i "z przodu" (y > 0) jest trudniejsza, bowiem w (23.187) zależność od y siedzi zarówno w gęstości ρ , jak i w nawiasie. Nietrudno widzieć, że część tylna pakietu (y < 0) porusza się wolniej, bowiem zarówno $\rho(x, t)$ jest mniejsze niż $\rho(x_{max}, t)$, jak i wyrażenie w nawiasie jest mniejsze od jedności. Podobny wniosek dotyczy i przodu pakietu, choć trudniej go wykazać. Rzecz w tym, że $\rho(x, t)$ szybko maleje, gdy tylko oddalamy się od maksimum – centrum pakietu.

Rozmywanie się pakietu jest o tyle efektem oczywistym, że w chwili początkowej rozmycie pędu wynosiło $\Delta p = \hbar/a$. A więc w skład początkowego pakietu wchodziły fale opowiadające pędom mniejszym niż $p_0 = \hbar k$, jak i większym. Wraz z upływem czasu, te pierwsze "zostają w tyle", a drugie "wyprzedzają" pakiet, który w rezultacie musi się poszerzać – ulegać rozmyciu.

Rozdział 24

(U.3) Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej

24.1 Wartości oczekiwane i dyspersje dla stanu superponowanego

24.1.1 Założenia wstępne

W rozdziale 3 wykazaliśmy twierdzenie (3.84) mówiące, ze dla funkcji falowej układu fizycznego będącej stanem własnym obserwabli \hat{A} dyspersja wielkości fizycznej, której odpowiada \hat{A} , znika. Jesli zaś stan układu jest superpozycją stanów własnych \hat{A} , to wtedy $\sigma^2(a) \neq 0$.

Fakty te omówimy teraz na przykładzie energii. Niech funkcje $\varphi_1(\vec{\mathbf{r}})$ oraz $\varphi_2(\vec{\mathbf{r}})$ będą stanami własnymi hamiltonianu (niezależnego od czasu) układu fizycznego

$$\hat{H}\varphi_k(\vec{\mathbf{r}}) = E_k \varphi_k(\vec{\mathbf{r}}), \qquad k = 1, 2, \qquad E_1 \neq E_2.$$
(24.1)

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, więc jego stany własne są ortogonalne i unormowane

$$\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \int d^3 r \; \varphi_j^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_k(\vec{\mathbf{r}}) = \delta_{jk}.$$
 (24.2)

Niech teraz funkcja falowa rozważanego układu będzie superpozycją

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1(\vec{\mathbf{r}}) + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (24.3)$$

gdzie oznaczyliśmy $\omega_k = E_k/\hbar$. Jest to więc superpozycja stanów stacjonarnych (patrz (2.57)). Współczynniki są tak dobrane, aby

$$|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1. (24.4)$$

Funkcja falowa ψ jest więc (zgodnie z (3.12)) unormowana. Gęstość prawdopodobieństwa $|\psi|^2$ wynosi

$$\begin{aligned} |\psi|^{2} &= \psi^{*}(\vec{\mathbf{r}}, t)\psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \\ &= |\beta_{1}|^{2} |\varphi_{1}(\vec{\mathbf{r}})|^{2} + |\beta_{2}|^{2} |\varphi_{2}(\vec{\mathbf{r}})|^{2} \\ &+ 2 \operatorname{Re} \{ \beta_{1}^{*} \beta_{2} e^{i(\omega_{1} - \omega_{2})t} \varphi_{1}(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_{2}(\vec{\mathbf{r}}) \}, \end{aligned}$$
(24.5)

co obliczamy identycznie jak we wzorze (2.36). Gęstość ta zawiera, jak należało oczekiwać, człon interferencyjny zależny od czasu poprzez różnicę faz składników superpozycji. Całkując wyrażenie (24.5)) po całym zakresie zmienności argumentu $\vec{\mathbf{r}}$ uzyskamy jedynkę (normowanie), bowiem funkcje φ_k są ortonormalne.

Celem naszych dalszych rozważań jest obliczenie dyspersji energii

$$\sigma^{2}(E) = \langle \psi | \hat{H}^{2} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle^{2}.$$
(24.6)

a więc najpierw musimy obliczyć potrzebne elementy macierzowe hamiltonianu (wartości oczekiwane).

24.1.2 Obliczenia elementów macierzowych

W zasadzie $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ możemy wypisać bez obliczeń. Wystarczy uzmysłowić sobie, że amplitudy β_k są amplitudami prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru energii otrzymamy wartości równe E_k . Wobec tego od razu mamy

$$\langle E \rangle = |\beta_1|^2 E_1 + |\beta_2|^2 E_2.$$
 (24.7)

Sprawdzimy jednak (dla ćwiczenia rachunkowego) ten wynik. Z definicji wartości oczekiwanej

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

$$= \left\langle \left(\beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1 + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2 \right) \middle| \hat{H} \middle| \left(\beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1 + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2 \right) \right\rangle$$

$$= \left| \beta_1 \right|^2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \beta_1^* \beta_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2) t} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle$$

$$+ \beta_1 \beta_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2) t} \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \left| \beta_2 \right|^2 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle.$$

$$(24.8)$$

Z ortonormalności stanów własnych hamiltonianu wynika, że

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_k \rangle = E_k \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = E_k \delta_{jk}, \qquad (24.9)$$

więc człony mieszane w (24.8) znikają i dostajemy

$$\langle E \rangle = |\beta_1|^2 E_1 + |\beta_2|^2 E_2,$$
(24.10)

co jest oczywiście zgodne z wynikiem (24.7) uzyskanym bezpośrednio z probabilistycznej interpretacji składników funkcji falowej ψ .

Drugi element macierzowy potrzebny do obliczenia dyspersji, tj. $\langle E^2 \rangle$ obliczamy w podobny sposób. Cała różnica polega na tym, że we wzorach (24.8) i (24.9) zamiast \hat{H} trzeba wstawić \hat{H}^2 , co wyprodukuje E_k^2 zamiast E_k . Wobec tego

$$\langle E^2 \rangle = |\beta_1|^2 E_1^2 + |\beta_2|^2 E_2^2.$$
 (24.11)

24.1.3 Dyspersja energii

Mając już wartości oczekiwane
 $\langle\,E\,\rangle$ i $\langle\,E^2\,\rangle$ łatwo wyliczamy dyspersję energii. Z (24.6) otrzymujemy

$$\sigma^{2}(E) = |\beta_{1}|^{2} E_{1}^{2} + |\beta_{2}|^{2} E_{2}^{2} - \left(|\beta_{1}|^{2} E_{1} + |\beta_{2}|^{2} E_{2} \right)^{2}.$$
(24.12)

Proste wymnożenie prowadzi do

$$\sigma^{2}(E) = |\beta_{1}|^{2} E_{1}^{2} \left(1 - |\beta_{1}|^{2}\right) + |\beta_{2}|^{2} E_{2}^{2} \left(1 - |\beta_{2}|^{2}\right) - 2 |\beta_{1}|^{2} |\beta_{2}|^{2} E_{1} E_{2}.$$
(24.13)

Ponieważ z (24.4) wynika, że ($1-|\beta_1|^2)=|\beta_2|^2$ (i na odwrót), zatem

$$\sigma^{2}(E) = |\beta_{1}|^{2} |\beta_{2}|^{2} \left(E_{1}^{2} + E_{2}^{2} - 2 E_{1} E_{2} \right) = |\beta_{1}|^{2} |\beta_{2}|^{2} \left(E_{1} - E_{2} \right)^{2}.$$
(24.14)

Widać więc, że $\sigma^2(E) > 0$ jeśli tylko $E_1 \neq E_2$.

Możemy policzyć dyspersję energii również w inny sposób. Skorzystamy ze wzoru (3.83), w którym podstawimy $C_k = \beta_k e^{-i\omega_k t}$ dla k = 1, 2, oraz $C_k = 0$ dla k > 2. Ponadto weźmiemy $a_k = E_k$, bowiem rolę obserwabli \hat{A} odgrywa teraz hamiltonian. Wobec tego z (3.83) otrzymujemy

$$\sigma^{2}(E) = \sum_{k=1}^{2} E_{k} |\beta_{k}|^{2} \left[E_{k} - \sum_{m=1}^{2} E_{m} |\beta_{m}|^{2} \right].$$
(24.15)

Rozpisując najpierw sumę wewnętrzną, a potem zewnętrzną, dostajemy

$$\sigma^{2}(E) = E_{1}|\beta_{1}|^{2} \left[E_{1} - E_{1}|\beta_{1}|^{2} - E_{2}|\beta_{2}|^{2} \right] + E_{2}|\beta_{2}|^{2} \left[E_{2} - E_{1}|\beta_{1}|^{2} - E_{2}|\beta_{2}|^{2} \right] = |\beta_{1}|^{2}|\beta_{2}|^{2} (E_{1} - E_{2})^{2}, \qquad (24.16)$$

gdzie ponownie posłużyliśmy się relacją (24.4). Oczywiście uzyskany w ten sposób wynik jest identyczny z uprzednim, tj. z (24.14).

Energia układu ma więc różną od zera dyspersję energii. Twierdzenie (3.84) nie jest spełnione. Stan $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ nie jest stanem własnym hamiltonianu, mimo że jest superpozycją takich stanów.

Identyczne rozumowanie można przeprowadzić dla funkcji falowej będącej superpozycją stanów własnych dowolnej innej obserwabli \hat{K} . Wnioski będą takie same: $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ nie będzie stanem własnym \hat{K} .

24.2 Pomiary i stany pośrednie

Rozważmy pewien układ fizyczny, w którym można określić dwie niekomutujące obserwable \hat{A} i \hat{B} . Ponieważ są one nieprzemienne więc zbiory ich stanów własnych wyznaczają w przestrzeni stanów dwie różne bazy

$$\hat{A}|a_k\rangle = \alpha_k|a_k\rangle \qquad \{|a_k\rangle\} - \text{baza w }\mathcal{H}, \qquad (24.17a)$$

$$\hat{B}|b_m\rangle = \beta_m|b_m\rangle \qquad \{|b_m\rangle\} - \text{baza w }\mathcal{H}.$$
 (24.17b)

Obie bazy są ortonormalne i zupełne

$$\langle a_k | a_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \qquad \sum_k | a_k \rangle \langle a_k | = \hat{\mathbf{1}},$$
(24.18a)

$$\langle b_m | b_{m'} \rangle = \delta_{mm'} \qquad \sum_m | b_m \rangle \langle b_m | = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (24.18b)

Przyjmujemy (dla prostoty rozważań), ze wartości własne obu obserwabli $\{\alpha_k\}$ i $\{\beta_m\}$ są niezdegenerowane.

24.2.1 Doświadczenie 1: dwa kolejne pomiary

Niech stan układu, w pewnej chwili początkowej, będzie dany wektorem $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. W tak przygotowanym układzie dokonujemy pomiaru obserwabli \hat{A} . W wyniku pomiaru, z prawdopodobieństwem

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= |\langle a_k |\psi\rangle|^2 \\
&= \langle \psi |a_k\rangle \langle a_k |\psi\rangle \\
&= \langle \psi | \mathbf{P}_k^{(a)} |\psi\rangle,
\end{aligned}$$
(24.19)

gdzie $\mathsf{P}_{k}^{(a)} = |a_{k}\rangle\langle a_{k}|$ jest operatorem rzutu na stan $|a_{k}\rangle$, otrzymano wartość własną α_{k} obserwabli \hat{A} . Natychniast po pomiarze nastąpiła także redukcja stanu $|\psi\rangle$ do stanu

$$|\psi\rangle \xrightarrow{pomiar \alpha_{k}} |\psi'\rangle = \frac{\mathsf{P}_{k}^{(a)}\psi}{\|\mathsf{P}_{k}^{(a)}\psi\|}$$
$$= |a_{k}\rangle \frac{\langle a_{k} |\psi\rangle}{||a_{k}\rangle\langle a_{k} |\psi\rangle|}$$
$$= |a_{k}\rangle \frac{\langle a_{k} |\psi\rangle}{|\langle a_{k} |\psi\rangle|}, \qquad (24.20)$$

bo stan $|a_k\rangle$ jest z założenia unormowany. Czynnik po prawej stronie (24.20) jest czynnikiem fazowym, więc możemy napisać

$$|\psi\rangle \xrightarrow{pomiar \alpha_k} |\psi'\rangle = |a_k\rangle e^{i\phi_k}.$$
 (24.21)

Podkreślmy raz jeszcze, że po pomiarze \hat{A} układ przeszedł (nastąpiła redukcja stanu) do stanu (24.21) z prawdopodobieństwem (24.19).

Tuż po pomiarze A dokonujemy następnego pomiaru, lecz tym razem mierzymy obserwablę \hat{B} . Ważne jest, aby odstęp czasu pomiędzy pomiarami był mały, aby ewolucja czasowa (zgodna z równaniem Schrödingera) nie zdążyła w znaczący sposób zmienić stanu $|\psi'\rangle$. Wobec tego pomiar \hat{B} z prawdopodobieństwem (czynnik fazowy $e^{i\phi_k}$ nie ma tu znaczenia)

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi'\rangle) &= |\langle b_m |\psi'\rangle|^2 \\
&= |\langle b_m |a_k\rangle|^2 \\
&= \mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle),
\end{aligned}$$
(24.22)

da wartość własną β_m obserwabli $\hat{B}.$ Nastąpi także (z tym samym prawdopodobieństwem) redukcja stanu

$$|\psi'\rangle \xrightarrow{pomiar \ \beta_m} |\psi''\rangle = |b_m\rangle \ e^{i\theta_k}.$$
 (24.23)

Oba pomiary są całkowicie niezależne. Stan $|\psi'\rangle$ wystąpił po pomiarze \hat{A} z prawdopodobieństwem $\mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle)$. Prawdopodobieństwo łączne tego, że w wyniku pomiaru \hat{A} otrzymano wartość α_k , zaś pomiar \hat{B} dał β_m wynosi

$$\mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |a_{k}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) = \mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |a_{k}\rangle)\mathcal{P}(|a_{k}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) \\
= |\langle b_{m} |a_{k}\rangle|^{2} |\langle a_{k} |\psi\rangle|^{2}.$$
(24.24)

Prawdopodobieństwo to możemy także zapisać za pomocą odpowiednich operatorów rzutowych w postaci

$$\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) = \langle \psi |a_k\rangle \langle a_k |b_m\rangle \langle b_m |a_k\rangle \langle a_k |\psi\rangle
= \langle \psi | \mathbf{P}_k^{(a)} \mathbf{P}_m^{(b)} \mathbf{P}_k^{(a)} |\psi\rangle$$
(24.25)

W układzie dokonano (szybko, jeden po drugim) pomiarów obserwabli \hat{A} i $\hat{B},$ co spowodowało przejścia

$$|\psi\rangle \xrightarrow{pomiar \alpha_k} |a_k\rangle \xrightarrow{pomiar \beta_m} |b_m\rangle,$$
 (24.26)

gdzie pominęliśmy czynniki fazowe. Prawdopodobieństwo całego procesu jest równe iloczynowi (24.24) prawdopodobieństw poszczególnych przejść. Zwracamy uwagę, że dzięki pomiarowi \hat{A} stan pośredni został ustalony, zaszła bowiem redukcja (24.21).

24.2.2 Doświadczenie 2: bez stanu pośredniego

Rozważmy znów ten sam układ fizyczny, przygotowany w tym samym stanie początkowym $|\psi\rangle$. Zbadamy teraz sytuację, w której od razu mierzymy obserwablę \hat{B} , pomijając pomiar pośredni – obserwabli \hat{A} . W tym przypadku z prawdopodobieństwem

$$\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi\rangle) = |\langle b_m |\psi\rangle|^2 = \langle \psi | b_m \rangle \langle b_m |\psi\rangle = \langle \psi | \mathsf{P}_m^{(b)} |\psi\rangle, \qquad (24.27)$$

otrzymano wartość własną β_m obserwabli \hat{B} . Stan $|\psi\rangle$ uległ redukcji (z tym samym prawdopodobieństwem) do stanu

$$|\psi\rangle \xrightarrow{pomiar \ \beta_m} |\tilde{\psi}\rangle = |b_m\rangle \ e^{i\lambda_m}.$$
 (24.28)

Zanalizujmy uważnie prawdopodobieństwo (24.27). Korzystamy z zupełności (24.18a) stanów własnych obserwabli \hat{A} , dzięki czemu mamy

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \langle \psi | b_{m} \rangle \langle b_{m} | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \hat{\mathbf{1}} | b_{m} \rangle \langle b_{m} | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle \\
&= \sum_{k} \langle \psi | a_{k} \rangle \langle a_{k} | b_{m} \rangle \sum_{k'} \langle b_{m} | a_{k'} \rangle \langle a_{k'} | \psi \rangle.
\end{aligned}$$
(24.29)

W otrzymanej podwójnej sumie wy
odrębnijmy te składniki, w których $k=k^\prime,$ otrzymamy wówczas

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \sum_{k} \langle \psi | a_{k} \rangle \langle a_{k} | b_{m} \rangle \langle b_{m} | a_{k} \rangle \langle a_{k} | \psi\rangle \\
&+ \sum_{k} \sum_{k' \neq k} \langle \psi | a_{k} \rangle \langle a_{k} | b_{m} \rangle \langle b_{m} | a_{k'} \rangle \langle a_{k'} | \psi\rangle \\
&= \sum_{k} |\langle b_{m} | a_{k} \rangle|^{2} |\langle a_{k} | \psi \rangle|^{2} \\
&+ \sum_{k} \sum_{k' \neq k} \langle \psi | a_{k} \rangle \langle a_{k} | b_{m} \rangle \langle b_{m} | a_{k'} \rangle \langle a_{k'} | \psi\rangle.
\end{aligned}$$
(24.30)

W pierwszym składniku rozpoznajemy iloczyny prawdopodobieństw typu (24.24), tym samym piszemy

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \sum_{k} \mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |a_{k}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) \\
&+ \sum_{k} \sum_{k' \neq k} \{ \text{ człony interferencyjne} \} \\
&= \sum_{k} \mathcal{P}(|b_{m}\rangle \leftarrow |a_{k}\rangle) \mathcal{P}(|a_{k}\rangle \leftarrow |\psi\rangle) \\
&+ \sum_{k} \sum_{k' \neq k} \{ \text{ człony interferencyjne} \}.
\end{aligned}$$
(24.31)

Jest to bardzo ważny rezultat. Stany początkowy i końcowy są w obu doświadczeniach te same. Jednak prawdopodobieństwo obu eksperymentów jest istotnie różne – gdy nie określamy stanu pośredniego pojawiają się złożone wyrazy interferencyjne.

24.2.3 Dyskusja

Różnica prawdopodobieństw wyników obu doświadczeń polega na tym, że w doświadczeniu pierwszym dokonaliśmy pomiaru pośredniego (obserwabli \hat{A}). Zaburzenie układu wywołane pomiarem

321

A likwiduje człony interferencyjne i ustala stan pośredni $|a_k\rangle$. W drugim doświadczeniu nie można powiedzieć, że układ "przechodzi" przez taki, czy inny stan $|a_k\rangle$. Przed pomiarem obserwabli \hat{B} wszystkie stany $\{|a_k\rangle\}$ są "możliwe", interferują ze sobą i stąd pojawia się drugi składnik wzoru (24.31). Uzyskanie (jak w doświadczeniu pierwszym) informacji o stanie pośrednim niszczy ich spójność i człony interferencyjne nie pojawiają się.

Sytuacja ta jest w pewnej mierze analogiczna do interferencyjnego doświadczenia Younga. Jeżeli określimy stan pośredni (tj. stwierdzimy przez który otwór przesłony przejdzie foton) to zniszczymy obraz interferencyjny na ekranie.

"Nieokreśloność" stanów pośrednich (tzn. sytuacja, gdy nie dokonujemy pomiarów pozwalających je określić) ma więc zasadnicze znaczenie przy przewidywaniu wyników doświadczeń. W mechanice klasycznej zawsze znamy stany pośrednie, bowiem w przypadku klasycznym nie ma czegoś takiego jak redukcja stanu. Klasyczny pomiar nie zakłóca stanu układu. W mechanice kwantowej, jak pokazaliśmy, sytuacja jest jednak zupełnie inna.

Rozdział 25

(U.4) Równanie Schrödingera

25.1 Pakiet falowy – raz jeszcze

W rozdziale 23 badaliśmy ewolucję czasową pakietu falowego o profilu gaussowskim. Pakiet taki dany jest w postaci (23.176), to jest

$$\psi(x,t) = \frac{e^{-i\theta(t)}}{\sqrt[4]{a^2\pi (1+\sigma^2 t^2)}} e^{ik_o x - i\omega_0 t} \exp\left[-\frac{(x-v_0 t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right],$$
(25.1)

gdzie *a* jest początkową szerokością pakietu (oznaczenie $\sigma = \hbar/ma^2$). k_0 i $\omega_0 = \hbar k_0^2/2m$ określają wektor falowy i energię, zaś faza $\theta(t)$ jest dana w (23.175). Ponadto $v_0 = \hbar k_0/m$ oraz tg $2\theta(t) = \sigma t$.

Dyskutując zachowanie się pakietu stwierdziliśmy, że $p_0 = \hbar k_0$ jest wartością oczekiwaną pędu cząstki opisanej pakietem, jednak stwierdzenia tego nie wykazaliśmy. Co więcej, nasza dyskusja pozwoliła utożsamić $v_0 = \hbar k_-/m$ z klasyczną prędkością cząstki. Zajmiemy się teraz ścisłymi obliczeniami, które będą uzasadnieniem przyjętych "na wiarę" stwierdzeń.

25.1.1 Wartości oczekiwane $\langle x \rangle$ i $\langle x^2 \rangle$

Wartość oczekiwana $\langle x \rangle$

Wartość oczekiwana położenia cząstki, to z definicji

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi^*(x,t) \ x \ \psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \rho(x,t) \ x.$$
(25.2)

Podstawiając funkcje falową (25.1) lub gęstość prawdopodobieństwa (23.177) dostajemy

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \frac{x}{\sqrt{\pi a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2\right)}} \, \exp\left[-\frac{(x - v_0 t)^2}{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)}\right].$$
 (25.3)

Biorąc nową zmienną całkowania

$$y = \frac{x - v_0 t}{\sqrt{a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2\right)}},$$
(25.4)

sprowadzamy naszą całkę do postaci

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[y \sqrt{a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2\right)} + v_0 t \right] e^{-y^2}.$$
 (25.5)

Pierwszy składnik funkcji podcałkowej jest nieparzysty – nie daje wkładu. Zatem

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} v_0 t \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2} = v_0 t.$$
 (25.6)

Wartość oczekiwana położenia "odtwarza" więc klasyczny ruch jednostajny cząstki (czego możemy, dla cząstki swobodnej, oczekiwać). Jest to zgodne zarówno z naszą intuicją, jak i z twierdzeniem Ehrenfesta. Podkreślmy jednak, że dotyczy to wartości oczekiwanej położenia. O położeniu cząstki (w sensie klasycznym) w ogóle tu nie mówimy. Interpretacja pakietu podana w rozdziale 23 zyskuje więc dodatkowe, i to ścisłe, potwierdzenie. Rezultat (25.6) możemy podstawić członu gaussowskiego pakietu (25.1).

Wartość oczekiwana $\langle x^2 \rangle$

 ${\rm Te}$ wartość oczekiwaną obliczamy zupełnie analogicznie, dlatego omówimy to skrótowo. Z definicji

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \psi^*(x,t) \ x^2 \ \psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \ \rho(x,t) \ x^2,$$
 (25.7)

co prowadzi (po zamianie (25.4) zmiennej całkowania) do całki

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[y \sqrt{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} + v_0 t \right]^2 e^{-y^2},$$
 (25.8)

bardzo podobnej do (25.5). Rozwijając kwadrat znów stwierdzamy, że człon nieparzysty w ynie daje wkładu i mamy

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2 \right) \int_{-\infty}^{\infty} dy \ y^2 \ e^{-y^2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} v_0^2 t^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2}$$
(25.9)

Biorąc całki oznaczone z tablic dostajemy

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2 \right) + v_0^2 t^2.$$
 (25.10)

Wynik ten zastosujemy później do dyskusji zasady nieoznaczoności.

25.1.2 Wartości oczekiwane $\langle p \rangle$ i $\langle p^2 \rangle$

Wartość oczekiwana $\langle \, p \, \rangle$

Ponownie wychodzimy wprost z definicji

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x,t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \, \psi(x,t)$$

= $-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x,t) \, \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x}.$ (25.11)

Pochodną pod całką weźmiemy z (23.181) otrzymując

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \left| \psi(x,t) \right|^2 \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right). \tag{25.12}$$

Całka ta rozpada się na trzy składniki

$$\langle p \rangle = -i\hbar \left\{ ik_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x,t)|^2 - \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \, |\psi(x,t)|^2 + \frac{v_0 t}{a^2(1+i\sigma t)} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x,t)|^2 \right\}.$$

$$(25.13)$$

Pierwsza i trzecia całka dają jedynki, bo pakiet falowy jest unormowany (dla dowolnego t). Druga całka to nic innego niż $\langle x \rangle = v_0 t$. Widzimy więc, że druga i trzecia całka wzajemnie się znoszą. Wobec tego otrzymujemy

$$\langle p \rangle = \hbar k_0, \tag{25.14}$$

dokładnie tak, jak to omawialiśmy w rozdziale 23. Nasza uprzednia dyskusja zyskuje ścisłe, formalne podstawy.

Wartość oczekiwana $\langle p^2 \rangle$

Ostatnią wartość oczekiwaną liczymy podobnie.

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x,t) \, \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \, \psi(x,t)$$

$$= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x,t) \, \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}.$$
 (25.15)

Drugą pochodną funkcji falowej (pakietu falowego) obliczamy za pomocą relacji (23.181), z której otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial x} \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right) - \frac{1}{a^2 (1 + i\sigma t)} \psi(x,t) = \frac{-1}{a^2 (1 + i\sigma t)} \psi(x,t) + \psi(x,t) \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right)^2$$
(25.16)

Podstawiając (25.16) do całki (25.15) obliczamy odpowiednie kwadraty i mamy

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x,t)|^2 \left\{ -\frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - k_0^2 - \frac{2ik_0 x - 2ik_0 v_0 t}{a^2(1+i\sigma t)} + \frac{x^2 - 2xv_0 t + v_0^2 t^2}{a^4(1+i\sigma t)^2} \right\}.$$

$$(25.17)$$

Funkcja podcałkowa ma siedem składników. Pierwszy, drugi, czwarty i siódmy (z dokładnościa do stałego czynnika) prowadzą po prostu do całki normalizacyjnej pakietu, która daje jedynkę. Składniki trzeci i szósty (po wydzieleniu stałych) dają $\langle x \rangle = v_0 t$, w efekcie czego składniki trzeci i czwarty skrócą się, a składniki szósty i siódmy różnią się o czynnik 2. Wreszcie piąty składnik produkuje $\langle x^2 \rangle$. Tym samy dostajemy

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \left[-k_0^2 - \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} + \frac{\langle x^2 \rangle - v_0^2 t^2}{a^2(1+i\sigma t)^2} \right].$$
 (25.18)

Za pomocą (25.10) eliminujemy $\langle x^2 \rangle$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \left[k_0^2 + \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{1+\sigma^2 t^2}{2a^2(1+i\sigma t)^2} \right].$$
 (25.19)

W elementarny sposób porządkujemy dwa ostatnie składniki

$$\frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{1+\sigma^2 t^2}{2a^2(1+i\sigma t)^2} = = \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{(1+i\sigma t)(1-i\sigma t)}{2a^2(1+i\sigma t)^2} = \frac{1}{2a^2}.$$
(25.20)

W rezultacie, wartość oczekiwana $\langle\,p^2\,\rangle$ przyjmuje postać

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 k_0^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2},$$
 (25.21)

co przyda się nam przy dyskusji zasady nieoznaczoności.

25.2 Uogólnione twierdzenie o wiriale

Rozważmy pewien układ fizyczny opisany hamiltonianem \hat{H} , który spełnia zagadnienie własne

$$\ddot{H}|\phi_{n\alpha}\rangle = E_n|\phi_{n\alpha}\rangle, \qquad (25.22)$$

gdzie indeks α zdaje sprawę z możliwej degeneracji stanów $|\phi_{n\alpha}\rangle$. Niech \hat{A} będzie niezależną jawnie od czasu (tzn. $\partial \hat{A}/\partial t = 0$) obserwablą odpowiadającą pewnej wielkości fizycznej charakteryzującej badany układ. Wartość oczekiwana tej obserwabli spełnia równanie ruchu (4.42), tj.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle, \qquad (25.23)$$

gdzie $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$ jest dowolnym stanem układu.

Niech teraz $|\psi\rangle=|\phi_{n\alpha}\rangle,$ a więc stan układu jest stacjonarnym stanem własnym hamiltonianu. W tym stanie zachodzi relacja

$$\frac{d}{dt} \left\langle \phi_{n\alpha} \left| \hat{A} \right| \phi_{n\alpha} \right\rangle = 0, \qquad (25.24)$$

i to niezależnie od tego, czy operator \hat{A} komutuje z hamiltonianem, czy też nie. Istotnie, dla stanu $|\psi\rangle = |\phi_{n\alpha}\rangle$ z (25.23) mamy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = \langle \phi_{n\alpha} | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | \phi_{n\alpha} \rangle$$
$$= \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A}\hat{H} | \phi_{n\alpha} \rangle - \langle \phi_{n\alpha} | \hat{H}\hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle$$
(25.25)

Stany $|\phi_{n\alpha}\rangle$ to stany własne \hat{H} spełniające (25.22). Ponadto, z hermitowskości \hat{H} wynika, że $\langle \phi_{n\alpha} | \hat{H} = (\hat{H} | \phi_{n\alpha} \rangle)^{\dagger} = (E_n | \phi_{n\alpha} \rangle)^{\dagger} = \langle \phi_{n\alpha} | E_n$, bo energia E_n jest rzeczywista. Wobec tego z (25.25) otrzymujemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = E_n \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle - E_n \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = 0, \qquad (25.26)$$

co było do udowodnienia.

Otrzymaną tezę możemy zapisać nieco inaczej

$$\langle \phi_{n\alpha} | \frac{d}{dt} \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_{n\alpha} | [\hat{A}, \hat{H}] | \phi_{n\alpha} \rangle = 0.$$
(25.27)

Jest to tzw. uogólnione twierdzenie o wiriale, które mówi, że wartość oczekiwana pochodnej czasowej obserwabli \hat{A} obliczana w stanie własnym hamiltonianu jest równa zeru. Stany własne hamiltonianu są stanami stacjonarnymi, dlatego też wartość oczekiwana obserwabli efektywnie przestaje zależeć od czasu, więc wartość oczekiwana jej pochodnej czasowej znika.

Rozdział 26

(U.5) Zasada nieoznaczoności

26.1 Pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności

26.1.1 Wyprowadzenie postaci pakietu

Stan kwantowo-mechaniczny (lub funkcja falowa) minimalizujący zasadę nieoznaczoności spełnia równanie (5.26)

$$\left(\tilde{A} - i\lambda\tilde{B}\right)\varphi(\vec{\mathbf{x}}) = 0, \qquad (26.1)$$

przy czym parametr $\lambda \in \mathbb{R}$ zadany jest wzorem (5.27).

Rozważymy teraz pakiet falowy związany z cząstką o średnim położeniu $\langle x \rangle = a$ i średnim pędzie $\langle p \rangle = b$. Ograniczymy się, dla prostoty rachunków, do sytuacji jednowymiarowej. A zatem dokonujemy utożsamienia operatorów:

$$\tilde{A} = \hat{x} - a = x - a, \qquad \tilde{B} = \hat{p} - b = p - b.$$
(26.2)

Oczywiście, zgodnie z (5.11) mamy teraz

$$i\hbar\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}] = [x, p] = i\hbar,$$
(26.3)

więc $\hat{C}=1.$ Zatem parametr λ w relacji (26.1), na to aby zgodnie z (5.27) zminimalizować zasadę nieoznaczoności, przyjmuje wartość

$$\lambda = \frac{-\hbar}{2\sigma^2(p)} = \frac{-2\sigma^2(x)}{\hbar}.$$
(26.4)

Korzystając więc z utożsamień (26.2) i mając parametr λ , na podstawie (26.1) budujemy równanie dla poszukiwanego pakietu falowego

$$\left[(x-a) - i\lambda \left(-i\hbar \frac{d}{dx} - b \right) \right] \varphi(x) = 0.$$
(26.5)

Jest to równanie o rozdzielających się zmiennych, które możemy przepisać w postaci

$$\frac{1}{\lambda\hbar} \left[x - a + i\lambda b \right] dx = \frac{d\,\varphi(x)}{\varphi(x)} \tag{26.6}$$

Scałkowanie tego równania jest trywialne, w wyniku otrzymujemy

$$\frac{1}{\lambda\hbar} \left[\frac{x^2}{2} - ax + i\lambda bx + C \right] = \ln\varphi(x).$$
(26.7)

Odwracając logarytm i wprowadzając nową stałą dowolną $e^C = A$ piszemy

$$\varphi(x) = A \exp\left[\frac{x^2}{2\lambda\hbar} - \frac{ax}{\lambda\hbar} + \frac{ibx}{\hbar}\right].$$
 (26.8)

Pojawiającą się w rezultacie całkowania stałą dowolną utożsamiamy ze stałą normalizacyjną, którą będziemy musieli później wyznaczyć, a na razie możemy nią manipulować. W tym celu przepiszmy powyższe równanie w postaci

$$\varphi(x) = A \exp\left[\frac{1}{2\lambda\hbar} \left(x^2 - 2ax + a^2\right) - \frac{a^2}{2\lambda\hbar} + \frac{ibx}{\hbar} - \frac{iba}{\hbar} + \frac{iba}{\hbar}\right].$$
(26.9)

Włączając człony drugi i piąty do nowej stałej normalizacyjnej zapisujemy otrzymany pakiet falowy jako

$$\varphi(x) = A' \exp\left[\frac{(x-a)^2}{2\lambda\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a)\right].$$
(26.10)

Postać taka jest wygodniejsza do dalszej dyskusji, zaś A' to po prostu (nowa) stała normalizacyjna. Zwróćmy uwagę, że uzyskana funkcja falowa $\varphi(x)$ ma być normowalna, a więc parametr λ musi być ujemny. Szczęśliwie tak jest, co widać z relacji (26.4), bowiem dyspersje zawsze są dodatnie. Dlatego też zapiszemy w końcu $\varphi(x)$ w postaci

$$\varphi(x) = A' \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2|\lambda|\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a)\right].$$
(26.11)

Za pomocą warunku normalizacyjnego

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \left|\varphi(x)\right|^2 = 1, \qquad (26.12)$$

musimy obliczyć stałą normalizacyjną A'. Przy obliczaniu kwadratu modułu czynnik urojony w eksponencie wzoru (26.11) znosi się. Pozostaje do obliczenia całka

$$1 = |A'|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{|\lambda|\hbar}\right].$$
 (26.13)

Całkę tę łatwo obliczamy dokonując zamiany zmiennej całkowania $y = (x - a)/\sqrt{\hbar|\lambda|}$ i wiedząc, że $\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-y^2) = \sqrt{\pi}$. W rezultacie otrzymujemy

$$|A'|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi|\lambda|\hbar}} \qquad \Longrightarrow \qquad A' = \left(\frac{1}{\pi|\lambda|\hbar}\right)^{1/4}, \tag{26.14}$$

przy czym w drugiej równości fazę dowolną wybraliśmy równą zeru. Wobec tego mamy

$$\varphi(x) = \left(\frac{1}{\pi|\lambda|\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2|\lambda|\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a)\right].$$
(26.15)

Podstawiając wprowadzone wcześniej oznaczenia, stwierdzamy że

$$\varphi(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2(x)}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{4\sigma^2(x)} + \frac{i\langle p \rangle}{\hbar}(x-\langle x \rangle)\right].$$
(26.16)

przedstawia pakiet falowy (funkcję falową) minimalizujący zasadę nieoznaczoności. Oczywiście powstaje pytanie, jak uzyskany tu pakiet ma się do pakietu dyskutowanego uprzednio (patrz (23.176) i ((25.1)).

26.1.2 Dyskusja wyników

W poprzednich rozdziałach badaliśmy ewolucję czasową gaussowskiego pakietu falowego, który wyraża się wzorem

$$\psi(x,t) = \frac{e^{-i\theta(t)}}{\sqrt[4]{a^2\pi (1+\sigma^2 t^2)}} e^{ik_o x - i\omega_0 t} \exp\left[-\frac{(x-v_0 t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right],$$
(26.17)

gdzie oznaczenia są omówione po formule (25.1). Dla pakietu tego obliczyliśmy wartości oczekiwane

$$\langle x \rangle = v_0 t, \qquad \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2 \right) + v_0^2 t^2,$$

$$\langle p \rangle = \hbar k_0, \qquad \langle p^2 \rangle = \hbar^2 k_0^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}, \qquad (26.18)$$

co oczywiście pozwala wyznaczyć odpowiednie (zależne od czasu) dyspersje

$$\sigma_t^2(x) = \frac{1}{2}a^2 \left(1 + \sigma^2 t^2\right), \qquad \sigma_t^2(p) = \frac{\hbar^2}{2a^2}.$$
(26.19)

Dyspersja położenia cząstki (pakietu) rośnie kwadratowo w czasie, a pędu jest stała. Pakiet opisuje cząstkę swobodną (nie oddziałującą). Zatem nie ma powodu, aby zmianom ulegał pęd cząstki. Dlatego fakt, że $\sigma_t^2(p) = const.$, wydaje się być zrozumiały. Wiemy, że pakiet rozmywa się w przestrzeni. Odzwierciedleniem tego jest rosnąca w czasie dyspersja $\sigma_t^2(x)$.

Iloczyn obu dyspersji wynosi

$$\sigma_t^2(x)\sigma_t^2(p) = \frac{\hbar^2}{4}(1+\sigma^2 t^2), \qquad (26.20)$$

i dla dostatecznie długich czasów t może mieć dowolnie dużą wartość. Z relacji tej widzimy, że minimalizacja zasady nieoznaczoności może nastąpić jedynie w chwili początkowej t = 0. W chwili tej pakiet (26.17) redukuje się do

$$\psi(x,t=0) = \frac{1}{\sqrt[4]{a^2\pi}} e^{ik_o x} \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right],$$
(26.21)

Jednocześnie z (26.19) mamy $\sigma_0^2(x) = \frac{1}{2}a^2$, więc

$$\psi(x,t=0) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi\sigma_0^2(x)}} e^{ik_o x} \exp\left[-\frac{x^2}{4\sigma_0^2(x)}\right].$$
(26.22)

Ponieważ jeszcze $k_0 = \langle p \rangle / \hbar$ oraz $\langle x \rangle_0 = 0$, więc widzimy, że pakiet $\varphi(x)$ dany w (26.16) pokrywa się z powyższym. Minimalizacja zasady nieoznaczoności zachodzi w chwili początkowej, a wraz z upływem czasu "psuje się" co pokazuje iloczyn dyspersji (26.20).

26.2 Dyskusja doświadczenia interferencyjnego

Wróćmy teraz do doświadczenia z interferencją cząstek. Dyskutując ją poprzednio stwierdziliśmy, że nie można określić, przez którą szczelinę przejdzie cząstka, o ile tylko nie chcemy zniszczyć obrazu (prążków) interferencyjnych.

Cząstka padająca na przesłonę ma pęd $\vec{\mathbf{p}} = (0, p_0, 0)$. Ulega ona dyfrakcji na jednej ze szczelin i pada na ekran w punkcie M, patrz rysunek 26.1. A więc po przejściu przez szczelinę

cząstka ma pewien pęd w kierunku poprzecznym, tj. w kierunku osi x. Całkowity pęd musi być zachowany, a więc przesłona absorbuje zmiany pędu

$$p_x^{(i)} = p_0 \sin \theta_i, \tag{26.23}$$

gdzie i = 1, 2 numeruje szczelinę przez którą przeszła cząstka. W sytuacji przedstawionej na rysunku cząstki uginają się "w górę", zatem przesłona doznaje przesunięcia w dół.



Rys. 26.1: Przesłona P jest na rolkach i może się przesuwać w górę lub w dół. Mierząc jej przesunięcie można zmierzyć wartość składowej pionowej pędu przekazanego płycie w wyniku ugięcia strumienia cząstek przechodzących przez otwory.

Pozwalamy cząstkom nadbiegać pojedynczo i oczekujemy, że po pewnym czasie na ekranie powstaną prążki interferencyjne. Dzięki pomiarom przesunięć przesłony przy przejściu kolejnych cząstek możemy próbować określić, przez którą szczelinę przeszła dana cząstka. Zwracamy uwagę, że w tym rozumowaniu musi być jakaś sprzeczność, bowiem wiemy z doświadczenia, że określenie którędy przeszły kolejne cząstki powinno niszczyć obraz interferencyjny. Nasz błąd polega na tym, że w powyższym rozumowaniu przyjęliśmy, iż cząstki mają naturę kwantowo-mechaniczną, zaś przesłonę potraktowaliśmy jako obiekt klasyczny. Przeprowadzimy teraz "'porządną"' analizę opisanego eksperymentu.

Aby rozstrzygnąć, przez którą szczelinę przeszła cząstka, błąd pomiaru Δp pędu przesłony musi być dużo mniejszy niż różnica pędów $p_x^{(1)}$ i $p_x^{(2)}$ (żeby rozróżnić kąty θ_1 i θ_2)

$$\Delta p \ll |p_x^{(1)} - p_x^{(2)}|. \tag{26.24}$$

Traktując przesłonę jako obiekt także kwantowy, stosujemy do niej zasadę nieoznaczoności. Znów chodzi nam o oszacowania, więc ponownie posłużymy się zasadą nieoznaczoności w intuicyjnej postaci (5.34). Szacujemy nieokreśloność jej położenia

$$\Delta x \ge \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar}{|p_x^{(1)} - p_x^{(2)}|}.$$
(26.25)

Z geometrii zagadnienia (patrz rys. 26.1) wynika, że dla małych kątów

$$\sin \theta_1 \approx \frac{x - a/2}{d}, \qquad \qquad \sin \theta_2 \approx \frac{x + a/2}{d}, \qquad (26.26)$$

330

gdzie x to współrzędna uderzenia cząstki w ekran (punkt M), zaś d to odległość pomiędzy ekranem a przesłoną. Ponieważ kąty są małe, na mocy (26.23), możemy napisać

$$|p_x^{(1)} - p_x^{(2)}| = p_0 |\sin \theta_1 - \sin \theta_2| \approx p_0 |\theta_1 - \theta_2|$$

$$\approx p_0 \left| \frac{x - a/2}{d} - \frac{x + a/2}{d} \right| = \frac{p_0 a}{d}.$$
 (26.27)

Pęd cząstki padające
j p_0 wyrażamy teraz za pomocą postulatu de Broglie'
a $p_0=h/\lambda,$ wobec czego z oszacowania (26.27) otrzymujemy

$$|p_x^{(1)} - p_x^{(2)}| \approx \frac{ha}{\lambda d}.$$
 (26.28)

Wynik ten podstawiamy do oszacowania (26.25) dla nieokreśloności położenia przesłony. Otrzymujemy więc

$$\Delta x \ge \frac{\hbar \lambda d}{ha} \approx \frac{\lambda d}{a}.$$
(26.29)

Z elementarnej teorii interferencji wiemy jednak, że iloraz $\lambda d/a$ to nic innego niż odległość pomiędzy prążkami interferencyjnymi. Wnioskujemy więc, że określenie położenia pionowego przesłony odbywa się z dokładnością gorszą niż odległość prążków, co w oczywisty sposób musi prowadzić do zupełnego "'rozmazania"' obrazu interferencyjnego.

Podsumowując stwierdzamy, że aby określić przez którą szczeliną przeszła cząstka powinien być spełniony warunek (26.24). Oszacowanie Δx w (26.29) uzyskaliśmy przy słabszym ograniczeniu, bowiem wzięliśmy zamiast (26.24) równość. A więc ostrzejszy wymóg nałożony na Δp tym bardziej pogorszy Δx – zwiększy je znacznie ponad oszacowanie (26.29), co tym bardziej popsuje obraz interferencyjny. Doświadczenie rozstrzygające którędy przejdzie cząstka nie może jednocześnie doprowadzić do powstania obrazu interferencyjnego. I na odwrót, jeśli mamy obraz interferencyjny, to nie możemy określić, przez którą szczelinę przeszła kolejna cząstka.

"'Wiedza o tym, którędy przeszła cząstka niszczy prążki interferencyjne"'.

Rozdział 27

(U.6) Oscylator harmoniczny

27.1 Rozwiązanie przez rozwinięcie w szereg

W głównej części wykładu rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego sprowadziliśmy do równania (6.28), tj. do

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + (\mathcal{E} - 1)f(\xi) = 0, \quad \text{gdzie} \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x.$$
 (27.1)

Poszukiwana funkcja $f(\xi)$ jest związana z funkcjami własnymi $\psi(x)$ hamiltonianu wzorem

$$\psi(x) = \psi\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) = \psi(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)f(\xi).$$
(27.2)

Funkcja $f(\xi)$ musi być "przyzwoita", taka aby funkcja falowa $\psi(\xi)$ była funkcją normowalną, a więc musi być spełniony warunek

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left| \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi) \right|^2 < \infty.$$
(27.3)

Przedstawimy teraz zupełnie inną, choć nie mniej ogólną metodę rozwiązywania równania (27.1). Podobne metody matematyczne można stosować również w innych zagadnieniach związanych z poszukiwaniem rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera dla innych układów fizycznych.

27.1.1 Ogólna postać rozwiązań

Szukamy rozwiązań równania (27.1). Postulujemy jego rozwiązanie w postaci szeregu

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n.$$
 (27.4)

Wykonując niezbędne różniczkowania, podstawiamy otrzymane szeregi do równania (27.1) i dostajemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n n(n-1)\xi^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left[(\mathcal{E}-1) - 2n \right] \xi^n = 0.$$
(27.5)

Zauważmy, że dwa pierwsze (n = 0 i n = 1) wyrazy pierwszego szeregu zerują się. Przenumerowujemy składniki pierwszej sumy. Wprowadzamy nowy indeks sumowania n' = n - 2, (n' = 0, 1, 2, ...). Wówczas, zamiast (27.5) mamy

$$\sum_{n'=0}^{\infty} a_{n'+2}(n'+2)(n'+1)\xi^{n'} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left[(\mathcal{E}-1) - 2n \right] \xi^n = 0.$$
(27.6)

W obu sumach występują te same potęgi zmiennej ξ . Wobec tego, z (27.6) wynika (po opuszczeniu znaku prim)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[a_{n+2}(n+1)(n+2) - a_n \left(2n - (\mathcal{E} - 1) \right) \right] \xi^n = 0.$$
(27.7)

Warunkiem znikania szeregu jest zerowanie się współczynników. To zaś jest równoważne warunkowi

$$a_{n+2}(n+1)(n+2) = a_n(2n - (\mathcal{E} - 1)), \tag{27.8}$$

który zapiszemy w znacznie wygodniejszej postaci, jako

$$a_{n+2} = a_n \, \frac{2n - (\mathcal{E} - 1)}{(n+1)(n+2)}.$$
(27.9)

Z tego rezultatu mamy następujące wnioski.

- Relacja (27.9) ma charakter związku rekurencyjnego, z którego możemy po kolei wyznaczać współczynniki rozwiązania (27.4).
- Zadając a_0 , obliczamy a_2 , a_4 , itd. A więc za pomocą zadanego a_0 , tworzymy szereg o potęgach parzystych.
- Analogicznie, z a_1 mamy a_3 , a_5 , itd. W tym wypadku generujemy szereg o potęgach nieparzystych.

Równanie różniczkowe (27.1), które tu rozwiązujemy, jest drugiego rzędu. Jego rozwiązanie musi więc zależeć od dwóch stałych dowolnych. Tymi stałymi mogą być współczynniki a_0 oraz a_1 . Każdy z nich generuje w rekurencyjny sposób rozwiązanie o określonej parzystości. Można zresztą tego oczekiwać, bowiem potencjał oscylatora jest funkcją parzystą, więc powinniśmy mieć właśnie takie dwie klasy rozwiązań. A zatem, mamy dwa liniowo niezależne rozwiązania o określonej parzystości

$$\psi^{(p)}(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) a_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{2k}}{a_0} \xi^{2k},$$
(27.10a)

$$\psi^{(n)}(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) a_1 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{2k+1}}{a_1} \xi^{2k+1}, \qquad (27.10b)$$

gdzie współczynniki a_0 i a_1 pełnią rolę stałych dowolnych. Wyrazy a_{2k} i a_{2k+1} obliczamy z relacji rekurencyjnej (27.9). Ogólne rozwiązanie naszego równania jest kombinacją liniową rozwiązań parzystego $\psi^{(p)}$ i nieparzystego $\psi^{(n)}$.

27.1.2 Dyskusja rozwinięć. Kwantowanie energii

Rozważmy uzyskane szeregi zarówno dla przypadku parzystego, jak i dla nieparzystego.

• Dla parzystego $n = 2k, k = 0, 1, 2, \dots$, mamy szereg

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} \xi^{2k}.$$
(27.11)

Relacja rekurencyjna ma zaś postać

$$\frac{a_{2k+2}}{a_{2k}} = \frac{4k+1-\mathcal{E}}{(2k+1)(2k+2)} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}.$$
(27.12)

• Dla nieparzystego $n=2k+1,\ k=0,1,2,\ldots$ sytuacja jest podobna. W tym wypadku mamy

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k+1} \xi^{2k+1}.$$
(27.13)

Natomiast relacja rekurencyjna jest postaci

$$\frac{a_{2k+3}}{a_{2k+1}} = \frac{4k+3-\mathcal{E}}{(2k+2)(2k+3)} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}.$$
(27.14)

Widzimy więc, że w obu przypadkach po wyłączeniu pewnej ilości wstępnych wyrazów, oba szeregi zachowują się tak, że spełniona jest relacja

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{1}{k}, \qquad \text{gdzie} \qquad k \approx \frac{n}{2},$$
(27.15)

która jest tym lepszym przybliżeniem, im większa jest liczba k. Aby lepiej zrozumieć sens powyższego zachowania się asymptotycznego otrzymanych szeregów, rozważmy teraz funkcję $\exp(\xi^2)$.

$$\exp(\xi^2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\xi^2)^n}{n!} = \sum_{k=0}^{\infty} b_{2k} \xi^{2k} \qquad \text{gdzie} \qquad b_{2k} = \frac{1}{k!}.$$
(27.16)

Wobec tego dla dyskutowanej funkcji $\exp(\xi^2)$ mamy

$$\frac{b_{2k+2}}{b_{2k}} = \frac{b_{2(k+1)}}{b_{2k}} = \frac{1}{k+1} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}.$$
(27.17)

Na podstawie analizy funkcji $\exp(\xi^2)$ wnioskujemy, że nasze szeregi (27.11) oraz (27.13) dla dużych wartości k, dają szeregi funkcji $f(\xi)$ asymptotycznie zbieżne do funkcji $\exp(\xi^2)$. Sytuacja jest niezadowalająca, bowiem zgodnie z (27.2) dostaliśmy rozwiązania w postaci iloczynu, który asymptotycznie zachowuje się jak

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \exp(\xi^2) = \exp\left(+\frac{1}{2}\xi^2\right),\tag{27.18}$$

a więc jak funkcja nienormowalna. A zatem otrzymane rozwiązanie jest niefizyczne. Jedynym sposobem uniknięcia tej trudności jest żądanie, aby uzyskany szereg urywał się, to znaczy aby funkcja $f(\xi)$ redukowała się do wielomianu. Istotnie szereg się urywa, jeżeli w relacji rekurencyjnej (27.9) otrzymujemy $a_{n+2} = 0$, począwszy od pewnego n. Tak właśnie dzieje się, gdy zażądamy, aby dla pewnego n znikał licznik wyrażenia po prawej stronie ogólnego wzoru (27.9). Wobec tego warunek

$$2n - (\mathcal{E} - 1) = 0$$
 dla pewnego $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (27.19)

sprawia, że współczynniki o numerach mniejszych lub równych n są różne od zera, zaś te o indeksie większym od n stają się zerami. Funkcja $f(\xi)$ redukuje się do wielomianu stopnia n. Tym samym potwierdza się nasz domysł, wynikający z jakościowej dyskusji rozwiązań. Warunek (27.19) możemy zapisać także w postaci

$$\mathcal{E} = 2\left(n + \frac{1}{2}\right)$$
 gdzie $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (27.20)

Powyższe równanie mówi nam, że dozwolone energie (tzn. takie, które prowadzą do fizycznie sensownych – normowalnych funkcji falowych) kwantowo–mechanicznego oscylatora harmonicznego przyjmują tylko ściśle określone, a więc skwantowane, wartości. Wracając, do wyjściowych oznaczeń $\mathcal{E} = 2E/\hbar\omega$, zapisujemy warunek kwantowania energii oscylatora, w postaci

$$E = E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$
 gdzie $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (27.21)

Warunek kwantowania energii zapewnia, że szeregi się urywają (redukują do wielomianów) dając rozwiązania naszego problemu

$$\psi(\xi) = \psi_n(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) W_n(\xi),$$
(27.22)

gdzie $W_n(.)$ są wielomianami *n*-tego stopnia. Tym samym kwantowanie energii prowadzi do funkcji falowych, które są już normowalne, tak jak to być powinno. Na zakończenie dyskusji, zwróćmy uwagę, że warunek kwantyzacji energii (27.19) możemy wykorzystać w relacji rekurencyjnej (27.9), otrzymując

$$a_{k+2} = a_k \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}.$$
(27.23)

Jasno więc widać, że współczynniki o numerach $k \leq n$ są niezerowe, zaś dla k > n mamy już same zera. Rzeczywiście więc rozwinięcie (27.4) dla funkcji $f(\xi)$ urywa się i staje się ona wielomianem. Współczynniki a_0 oraz a_1 pełnią rolę stałych dowolnych i wyznaczają rozwiązania odpowiednio parzyste i nieparzyste.

Oczywiście z warunku kwantowania (27.19) wynika $\mathcal{E} - 1 = 2n$, co po wstawieniu do równania (27.1) daje

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + 2nf(\xi) = 0.$$
(27.24)

przy czym już wiemy, że rozwiązaniami muszą być wielomiany. Tym samym otrzymujemy ten sam rezultat co w głównej części wykładu. Wielomiany Hermite'a spełniają powyższe równanie. Wobec tego z (27.22) wynikają funkcje falowe

$$\psi_n(\xi) = N_n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi).$$
(27.25)

Stałą normalizacyjną otrzymamy tak samo jak poprzednio (w głównej części wykładu). Kwantowanie energii (27.21) jest też takie samo. Wszystkie dalsze rozważania przebiegają więc identycznie jak w głównej części wykładu.

Stwierdzamy więc, że metoda szukania rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera za pomocą rozwinięcia w szereg prowadzi do tych samych wyników co rozwiązania konfluentnego równania hipergeometrycznego.

27.2 Alternatywna postać funkcji falowych

Lemat 27.1 Wielomiany Hermite'a spełniają wzór

$$H_n(y) = \exp\left(\frac{1}{2}y^2\right) \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2}y^2\right)$$
(27.26)

który jest analogiczny do formuły Rodriguesa

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}.$$
(27.27)

Dowód. Można go przeprowadzić na wiele różnych sposobów. Podamy najprostszy – przez indukcję matematyczną. Dla n = 0 formuła (27.26) oczywiście daje $H_0(x) = 1$, co jest poprawne. Czyli pierwszy punkt dowodu przez indukcję jest gotowy. Zakładamy słuszność wzoru (27.26) dla pewnego n > 0 i badamy je dla n + 1.

$$H_{n+1}(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$= e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y).$$
(27.28)

gdzie skorzystaliśmy z założenia indukcyjnego. Dalej więc mamy

$$H_{n+1}(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left[y \, e^{-\frac{1}{2}y^2} \, H_n(y) - \frac{d}{dy} \left(e^{-\frac{1}{2}y^2} \, H_n(y) \right) \right]$$

$$= y \, H_n(y) - e^{\frac{1}{2}y^2} \left(-y e^{-\frac{1}{2}y^2} \, H_n(y) + e^{-\frac{1}{2}y^2} \, \frac{d \, H_n(y)}{dy} \right)$$

$$= 2y \, H_n(y) - \frac{d \, H_n(y)}{dy}.$$
 (27.29)

Przekształcając dalej otrzymujemy

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \left[-2y \, e^{-y^2} \, H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} \, H_n(y) \right]$$

$$= -e^{y^2} \left[\left(\frac{d}{dy} \, e^{-y^2} \right) H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} \, H_n(y) \right]$$

$$= -e^{y^2} \frac{d}{dy} \left(e^{-y^2} \, H_n(y) \right).$$
(27.30)

Wielomian $H_n(y)$ w ostatnim wzorze wyrazimy wzorem Rodriguesa (27.27), dostając

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \frac{d}{dy} \left[e^{-y^2} (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right]$$

= $(-1)^{n+1} e^{y^2} \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} e^{-y^2} = H_{n+1}(y),$ (27.31)

co ponownie wynika ze wzoru Rodriguesa. Na mocy zasady indukcji lemat jest udowodniony.

Jeżeli teraz w udowodnionej relacji (27.26) dokonamy zamiany zmiennych według przepisu $y = x \sqrt{m\omega/\hbar}$, to wówczas otrzymamy

$$H_{n}\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) = \exp\left(\frac{m\omega x^{2}}{2\hbar}\right)$$
$$\times \left[x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{d}{dx}\right]^{n} \exp\left(-\frac{m\omega x^{2}}{2\hbar}\right)$$
$$= \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \exp\left(\frac{m\omega x^{2}}{2\hbar}\right) \left[x - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right]^{n} \exp\left(-\frac{m\omega x^{2}}{2\hbar}\right).$$
(27.32)

Stosując to wyrażenie w znanych już funkcjach falowych

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right),\tag{27.33}$$

łatwo widzimy, że można je zapisać w dwóch równoważnych postaciach

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)$$
$$= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{n/2}$$
$$\times \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right)^n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right).$$
(27.34)

Otrzymane alternatywne wyrażenie dla funkcji falowych kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego jest przydatne w niektórych innych zastosowaniach.

27.3 Szacowanie energii stanu podstawowego z zasady nieoznaczoności

Z warunku kwantowania energii $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$ oczywiście wynika, że energia stanu podstawowego (stanu o najniższej energii) wynosi $\hbar \omega/2$. Pokażemy, że wartość ta jest zgodna z przewidywaniami wynikającymi z zasady nieoznaczoności. Najniższa energia oscylatora klasycznego wynosi $E_{klas} = 0$, co odpowiada oscylatorowi znajdującemu się w spoczynku. Sytuacja taka jest jednak niemożliwa w ramach mechaniki kwantowej.

Będziemy starać się oszacować energię kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego za pomocą zasady nieoznaczoności. Założymy dla prostoty, że oscylator znajduje się w jednym ze swoich stanów własnych $\psi_n(x)$ danym w (27.33). Na wstępie przypomnijmy, że zasada nieoznaczoności dla położenia i pędu mówi iż

$$\sigma^2(x) \cdot \sigma^2(p) \ge \frac{\hbar^2}{4},\tag{27.35}$$

gdzie dyspersje są określone wzorami

$$\sigma^{2}(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^{2} \rangle = \langle x^{2} \rangle - \langle x \rangle^{2}, \qquad (27.36a)$$

$$\sigma^{2}(p) = \langle (p - \langle p \rangle)^{2} \rangle = \langle p^{2} \rangle - \langle p \rangle^{2}.$$
(27.36b)

A zatem aby obliczyć dyspersje trzeba znaleźć najpierw wartości oczekiwane położenia i pędu. Z założenia oscylator jest w stanie własnym energii ψ_n . Na mocy rozważań z części głównej wykładu, wiemy że wartości oczekiwane położenia i pędu znikają

$$\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0. \tag{27.37}$$

Wobec tego dyspersje dane są wzorami

$$\sigma^{2}(x) = \langle x^{2} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \,\psi_{n}^{*}(x) \,x^{2} \,\psi_{n}(x), \qquad (27.38a)$$

$$\sigma^{2}(p) = \langle p^{2} \rangle = -\hbar^{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi_{n}^{*}(x) \, \frac{d^{2}}{dx^{2}} \, \psi_{n}(x).$$
(27.38b)

Funkcje podcałkowe w obu powyższych wyrażeniach są zawsze funkcjami parzystymi. Nie ma więc żadnych powodów oczekiwać, że całki te dadzą zera. Z zasady nieoznaczoności (27.35) płynie wręcz odwrotny wniosek, obie dyspersje muszą być dodatnie. Sytuacja jest więc inna niż w przypadku klasycznym. Dyspersje (niepewności, rozmycia) położenia i pędu oscylatora, nawet w stanie o najniższej możliwej energii, nie znikają. Mówimy, że kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny w stanie podstawowym (gd
yn=0) wykonuje drgania zerowe, przy czym jego energia jest większa niż zero i wynos
i $\hbar\omega/2$. Sprawdzimy, że zasada nieoznaczoności, i to całkiem niezależnie od naszych wcześnie
jszych obliczeń, pozwala przewidzieć dokładnie taką minimalną energię oscylatora.

Rozważmy wartość oczekiwaną energii oscylatora, czyli wartość oczekiwaną hamiltonianu. A zatem mamy

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right\rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle$$
$$= \frac{\sigma^2(p)}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \sigma^2(x),$$
(27.39)

gdzie wykorzystaliśmy relacje (27.38).

Na mocy zasady nieoznaczoności (27.35) mamy np.

$$\sigma^2(p) \ge \frac{\hbar^2}{4\,\sigma^2(x)}.\tag{27.40}$$

Wobec tego w (27.39) szacujem
y $\langle E\rangle$ od góry, zastępując $\sigma^2(p)$ w/g (27.40) przez coś
 mniejszego. A więc łącząc te wzory otrzymujemy

$$\langle E \rangle \ge \frac{\hbar^2}{8my} + \frac{1}{2} m\omega^2 y,$$
(27.41)

gdzie dla wygody oznaczyliśmy $y = \sigma^2(x)$.

Znajdźmy minimalną wartość prawej strony powyższego oszacowania. Innymi słowy, będziemy manipulować parametrem $y = \sigma^2(x) > 0$, tak aby zminimalizować prawą stronę (27.41). A więc badamy funkcję

$$g(y) = \frac{\hbar^2}{8my} + \frac{1}{2}m\omega^2 y.$$
 (27.42)

Jej pochodna

$$g'(y) = -\frac{\hbar^2}{8my^2} + \frac{1}{2}m\omega^2.$$
(27.43)

Łatwo obliczamy, że pochodna znika dla

$$y = \pm \frac{\hbar}{2m\omega}.$$
(27.44)

Ponieważ y jako dyspersja położenia musi być dodatnie, rozwiązanie z minusem odrzucamy. Łatwo widać, że dla $y = \hbar/2m\omega$, druga pochodna funkcji g(y) jest dodatnia. Zatem g(y) istotnie ma minimum. Najlepsze oszacowanie energii oscylatora w (27.41) dostaniemy podstawiając za y obliczoną wartość minimalizującą funkcję g(y). Elementarne obliczenia prowadzą do wniosku

$$\langle E \rangle \geqslant \frac{1}{2} \hbar \omega,$$
(27.45)

co oczywiście jest zgodne z minimum energii wynikającym z warunku kwantowania.

Na zakończenie zauważmy, że równie dobrze moglibyśmy z zasady nieoznaczoności wyliczyć $\sigma^2(x)$, i następnie wyeliminować tę dyspersję z wyrażenia (27.39). Postępując dalej w zupełnie

analogiczny sposób dostaniemy to samo oszacowanie dla wartości oczekiwanej \langle E $\rangle,$ przy czym uzyskane minimum będzie mieć miejsce dla

$$\sigma^2(p) = \tilde{y} = \frac{1}{2} m\hbar\omega. \tag{27.46}$$

Zwróćmy także uwagę, że sytuacja opisana przez dyspersje (27.44) i (27.46) odpowiada

$$\sigma^2(x) \cdot \sigma^2(p) = \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \frac{m\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar^2}{4},$$
(27.47)

a więc minimalizacji zasady nieoznaczoności.

27.4 Operatory anihilacji i kreacji. Oscylator harmoniczny

27.4.1 Operatory anihilacji i kreacji – ogólna teoria

Postulujemy istnienie pewnej przestrzeni Hilberta (być może nieskończenie wielewymiarowej) w której działać będzie operator \hat{a} i jego sprzężenie \hat{a}^{\dagger} . Operatory \hat{a} i \hat{a}^{\dagger} są niehermitowskie. Dla tych dwóch operatorów postulujemy fundamentalną relację komutacyjną

$$[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger}] = \hat{a}\hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger}\hat{a} = 1.$$
(27.48)

Na podstawie przedstawionych postulatów skonstruujemy przestrzeń Hilberta i zbadamy szereg bardzo ważnych własności operatorów \hat{a} oraz \hat{a}^{\dagger} . Zrobimy to udowadniając serię lematów i twierdzeń.

Lemat 27.2 Operator $N = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ ma pewien wektor własny $|z\rangle$ odpowiadający rzeczywistej wartości własnej z, tzn.

$$N|z\rangle = \hat{a}^{\dagger}\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad \text{przy czym} \quad z \in \mathbb{R}.$$
 (27.49)

Dowód. Wynika natychmiast z faktu, że operator $N = \hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ jest hermitowski.

Uwaga: Wektor $|z\rangle$ to wektor własny operatora hermitowskiego. Wektor ten można więc zawsze unormować. W dalszych rozważaniach przyjmiemy, że wektor $|z\rangle$ jest unormowany

$$|| |z\rangle ||^2 = 1, \qquad \text{lub} \qquad \langle z | z\rangle = 1.$$
(27.50)

Lemat 27.3 Wartość własna operatora \hat{N} jest (rzeczywista) nieujemna. $z \in \mathbb{R}_+$.

Dowód. Ponieważ $|z\rangle$ oznacza unormowany wektor własny operatora \hat{N} , zatem

$$z = z \langle z | z \rangle = \langle z | z | z \rangle$$

= $\langle z | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | z \rangle = (\langle z | \hat{a}^{\dagger}) (\hat{a} | z \rangle)$
= $(\hat{a} | z \rangle)^{\dagger} (\hat{a} | z \rangle) = ||\hat{a} | z \rangle ||^{2}.$ (27.51)

Widzimy więc, że zjest równe normie pewnego wektora, wobec tego jest to liczba rzeczywista i nieujemna. \blacksquare

Lemat 27.4 Obowiązują następujące relacje komutacyjne

$$\hat{a}^{\dagger} \hat{a}, \hat{a} = -\hat{a},$$
 (27.52a)

$$\left[\hat{a}^{\dagger}\,\hat{a},\,\hat{a}^{\dagger}\,\right] = \hat{a}^{\dagger}. \tag{27.52b}$$

Dowód. Proste rachunki, w których korzystamy z kanonicznej relacji komutacyjnej (27.48), prowadzą do :

$$\begin{bmatrix} \hat{a}^{\dagger} \hat{a}, \hat{a} \end{bmatrix} = \hat{a}^{\dagger} \begin{bmatrix} \hat{a}, \hat{a} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{a}^{\dagger}, \hat{a} \end{bmatrix} \hat{a} = \hat{a}^{\dagger} \cdot 0 + (-1)\hat{a}.$$
$$\begin{bmatrix} \hat{a}^{\dagger} \hat{a}, \hat{a}^{\dagger} \end{bmatrix} = \hat{a}^{\dagger} \begin{bmatrix} \hat{a}, \hat{a}^{\dagger} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{a}^{\dagger}, \hat{a}^{\dagger} \end{bmatrix} \hat{a} = \hat{a}^{\dagger} + 0 \cdot \hat{a},$$
(27.53)

co kończy dowód. ■

Lemat 27.5 Ket $\hat{a} | z \rangle$ jest stanem własnym operatora $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$, odpowiada wartości własnej (z-1), to jest

$$\hat{N}\,\hat{a}\,|\,z\,\rangle = (z-1)\,\hat{a}\,|\,z\,\rangle. \tag{27.54}$$

Dowód. Jeżeli $\hat{a} \mid z \rangle \neq 0$, to wówczas mamy

$$\hat{N}\hat{a}|z\rangle = \hat{a}^{\dagger}\hat{a}\hat{a}|z\rangle. \tag{27.55}$$

Ze względu na relację komutacyjną (27.52a) możemy napisać $\hat{a}^{\dagger} \hat{a} \hat{a} = \hat{a} \hat{a}^{\dagger} \hat{a} - \hat{a}$, a zatem

$$\hat{N}\,\hat{a}\,|\,z\,\rangle = \hat{a}\,(\hat{a}^{\dagger}\,\hat{a}-1)\,|\,z\,\rangle = \hat{a}\,z\,|\,z\,\rangle - \hat{a}\,|\,z\,\rangle = (z-1)\,\hat{a}\,|\,z\,\rangle.$$
(27.56)

Wektor $\hat{a} \mid z \rangle$ jest więc stanem własnym operatora \hat{N} z wartością własną (z-1).

Lemat 27.6 Ket $\hat{a}^{\dagger} | z \rangle$ jest stanem własnym operatora $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ i odpowiada wartości własnej (z + 1), to jest

$$\hat{N} \hat{a}^{\dagger} | z \rangle = (z+1) \hat{a}^{\dagger} | z \rangle.$$
(27.57)

Dowód. Dowód jest analogiczny do dowodu poprzedniego lematu, tutaj jednak korzystamy z relacji komutacyjnej (27.52b) zamiast (27.52a). ■

Lemat 27.7 Normy wektorów $\hat{a} \mid z \rangle$ oraz $\hat{a}^{\dagger} \mid z \rangle$ są dane jako

$$\|\hat{a} | z \rangle \| = \sqrt{z}, \qquad \|\hat{a}^{\dagger} | z \rangle \| = \sqrt{z+1}.$$
 (27.58)

Dowód. Pierwsza norma wynika automatycznie z dowodu lematu 27.3, patrz relacja (27.51). Drugą relacją dowodzimy analogicznie

$$\|\hat{a}^{\dagger}|z\rangle\|^{2} = \left(\hat{a}^{\dagger}|z\rangle\right)^{\dagger}\left(\hat{a}^{\dagger}|z\rangle\right) = \langle z|\hat{a}\hat{a}^{\dagger}|z\rangle.$$
(27.59)

Z kanonicznej relacji komutacyjnej mamy $\hat{a} \, \hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger \, \hat{a} + 1,$ wobec tego

$$\begin{aligned} \|\hat{a}^{\dagger} | z \rangle \|^{2} &= \langle z | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} + 1 | z \rangle = \langle z | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | z \rangle + \langle z | z \rangle \\ &= \|\hat{a} | z \rangle \|^{2} + 1 = z + 1, \end{aligned}$$
(27.60)

co wynika stąd, że wektor $|\,z\,\rangle$ jest unormowany
i $\parallel \hat{a}\,|\,z\,\rangle\parallel^2=z,$ a więc mamy drugą relację (27.58), co kończy dowód.
 \blacksquare

Lemat 27.8 Jeśli wektor $\hat{a}^n | z \rangle \neq 0$, to jest on wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej (z - n):

$$\hat{N}\,\hat{a}^n\,|z\rangle = (z-n)\,\hat{a}^n\,|z\rangle \tag{27.61}$$

Dowód. Dowód przeprowadzamy przez indukcję. Przypadek n = 1 wykazaliśmy w (27.54). Zasadniczą rolę w dowodzie odgrywa relacja $\hat{N}\hat{a} = \hat{a}\hat{N} - \hat{a}$, która wynika z (27.52a). Otrzymujemy wtedy

$$\hat{N}\left[\hat{a}^{n+1} \mid z \right] = \hat{N}\hat{a}\left[\hat{a}^{n} \mid z \right]$$

$$= (\hat{a}\hat{N} - \hat{a})\left[\hat{a}^{n} \mid z \right]$$

$$= \hat{a}\hat{N}\left[\hat{a}^{n} \mid z \right] - \hat{a}^{n+1} \mid z \right.$$
(27.62)

Na mocy założenia indukcyjnego dalej uzyskujemy

$$\hat{N} \begin{bmatrix} \hat{a}^{n+1} | z \rangle \end{bmatrix} = \hat{a}(z-n)\hat{a}^n | z \rangle - \hat{a}^{n+1} | z \rangle = (z-n-1)\hat{a}^{n+1} | z \rangle.$$
(27.63)

skąd wynika treść lematu. \blacksquare

Lemat 27.9 Istnieje taka liczba całkowita, że

$$\hat{a}^n | z \rangle \neq 0, \qquad \text{lecz} \qquad \hat{a}^{n+1} | z \rangle = 0, \tag{27.64}$$

Dowód. Z poprzedniego lematu wynika, że $\hat{a}^n | z \rangle$ jest wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej (z - n). Lemat 27.3 mówi, że wartości własne \hat{N} są nieujemne. dla dostatecznie dużego n będziemy mieli (z - n) < 0. Jest to sprzeczne z lematem 27.3. Wobec tego, musi istnieć taka liczba całkowita dodatnia, że warunki (27.64) będą spełnione, co kończy dowód.

Twierdzenie 27.1 Wartości własne z operatora \hat{N} zdefiniowane w (27.49) są nieujemnymi liczbami całkowitymi. Co więcej, istnieje unormowany wektor własny $|0\rangle$ operatora \hat{N} , taki że

$$\hat{a} \mid 0 \rangle = 0, \tag{27.65}$$

który nazwiemy stanem próżni.

Dowód. Wektor $\hat{a}^n | z \rangle$ jest wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej z - n, możemy więc go unormować i zapisać w postaci

$$|z-n\rangle = \frac{\hat{a}^n |z\rangle}{\|\hat{a}^n |z\rangle\|}.$$
(27.66)

Niech n będzie liczbą całkowitą taką, że spełniony jest warunek (27.64). Oznacza to, że

$$\hat{a} | z - n \rangle = 0, \tag{27.67}$$

więc norma uzyskanego wektora wynosi

$$\|\hat{a} | z - n \rangle \| = 0. \tag{27.68}$$

A zatem, z pierwszej z relacji (27.58) wynika, że

$$\|\hat{a} | z - n \rangle \| = \sqrt{z - n} = 0.$$
(27.69)

Implikuje to, że z = n. Wartości własne z operatora $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ są więc nieujemnymi liczbami całkowitymi. Ponadto, wnioskujemy, że istnieje unormowany wektor $|0\rangle$, dla którego relacja (27.64) jest spełniona i to dla n = 0.

Twierdzenie 27.2 Zgodnie z twierdzeniem 27.1, przez $|n\rangle$ oznaczamy unormowany stan własny operatora \hat{N} , który odpowiada wartości własnej n – nieujemnej liczbie całkowitej. Wówczas, wektory

$$|n-1\rangle = \frac{\hat{a}|n\rangle}{\sqrt{n}}, \quad \text{oraz} \quad |n+1\rangle = \frac{\hat{a}^{\dagger}|n\rangle}{\sqrt{n+1}}, \quad (27.70)$$

są stanami własnymi operatora \hat{N} . Relacje te pozwalają na skonstruowanie wszystkich stanów własnych operatora \hat{N} , przy założeniu, że przynajmniej jeden ze stanów $|n\rangle$ jest dany (znany). Formuły (27.70) można zapisać równoważnie jako

$$\hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} | n - 1 \rangle \tag{27.71a}$$

$$\hat{a}^{\dagger} | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle \tag{27.71b}$$

Dowód. W lemacie 27.5 wykazaliśmy, że wektor $\hat{a} \mid n \rangle$ jest stanem własnym \hat{N} należącym do wartości własnej (n-1). Oznacza to, że (zgodnie z wprowadzoną notacją) $\hat{a} \mid n \rangle$ jest wektorem proporcjonalnym do wektora $\mid n-1 \rangle$. Pozostaje ustalić współczynnik proporcjonalności. Z lematu 27.7 wynika, że norma $\parallel \hat{a} \mid n \rangle \parallel = \sqrt{n}$. Wobec tego wektor

$$\frac{\hat{a} \mid n}{\parallel \hat{a} \mid n \rangle \parallel} = \frac{\hat{a} \mid n \rangle}{\sqrt{n}}, \qquad (27.72)$$

jest unormowanym wektorem własnym \hat{N} z wartością własną (n-1). A zatem jest on równy wektorowi $|n-1\rangle$. Pierwsza część twierdzenia jest więc dowiedziona. Drugą część dowodzimy w ten sam sposób.

Lemat 27.10 Stan własny $|n\rangle$ operatora $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ można skonstruować jako

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{a}^{\dagger}\right)^{n} |0\rangle, \qquad (27.73)$$

jeśli tylko stan próżni $|0\rangle$ zdefiniowany w (27.65) jest znany lub dany.

Dowód. Dowód przeprowadzamy przez indukcję z relacji (27.71b). Dla n = 1 mamy

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!}} \hat{a}^{\dagger} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!}} \sqrt{1} |1\rangle = |1\rangle,$$
 (27.74)

tak jak to być powinno. Dalej dla n + 1 dostajemy

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{(n+1)!}} (\hat{a}^{\dagger})^{n+1} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{\dagger} (\hat{a}^{\dagger})^{n} |0\rangle$$
$$= \frac{\hat{a}^{\dagger}}{\sqrt{n+1}} |n\rangle = \sqrt{n+1} \frac{|n+1\rangle}{\sqrt{n+1}}$$
$$= |n+1\rangle.$$
(27.75)

gdzie wykorzystaliśmy założenie indukcyjne przy przejściu od pierwszej do drugiej linii.

Lemat ten jasno określa sposób konstrukcji stanów własnych operatora $N = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$. Musimy najpierw zbudować (znaleźć) stan podstawowy – stan próżni $|0\rangle$, który powinien być wyznaczony jednoznacznie. Jeśli tak nie jest, to musimy dodatkowo dysponować zupełnym zbiorem komutujących obserwabli, które będą klasyfikować stany próżni za pomocą dodatkowych liczb kwantowych. Znajdując w ten sposób odpowiedni unormowany stan próżni, możemy następnie zbudować stany $|n\rangle$ stosując operator kreacji zgodnie z przepisem (27.73). **Lemat 27.11** Stany własne $|n\rangle$ określone w (27.73) są ortonormalne, to jest

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \tag{27.76}$$

Dowód. Ortogonalność wynika z faktu, że stany $|n\rangle$ są stanami własnymi hermitowskiego operatora \hat{N} , a więc tylko potrzeba wykazać ich unormowanie. Bez straty ogólności możemy przyjąć $n \ge m$. Wówczas, z (27.73) dostajemy

$$\langle n | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{n! \, m!}} \langle 0 | \hat{a}^n \, (\hat{a}^{\dagger})^m | 0 \rangle. \tag{27.77}$$

Z drugiej strony mamy relacje operatorowe

$$\hat{a} (\hat{a}^{\dagger})^{m} - (\hat{a}^{\dagger})^{m} \hat{a} = \left[\hat{a}, (\hat{a}^{\dagger})^{m} \right] = \hat{a}^{\dagger} \left[\hat{a}, (\hat{a}^{\dagger})^{m-1} \right] + \left[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger} \right] (\hat{a}^{\dagger})^{m-1} = \hat{a}^{\dagger} \left[\hat{a}, (\hat{a}^{\dagger})^{m-1} \right] + (\hat{a}^{\dagger})^{m-1}.$$
(27.78)

Wielokrotnie stosując takie rozumowanie, w końcu otrzymamy

$$\hat{a} \,(\hat{a}^{\dagger})^m - (\hat{a}^{\dagger})^m \,\hat{a} = m \,(\hat{a}^{\dagger})^{m-1}, \tag{27.79}$$

co można też wykazać stosując indukcję matematycznej. Idąc dalej stwierdzamy, że

$$\langle n | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{n! \, m!}} \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \left[m(\hat{a}^{\dagger})^{m-1} + (\hat{a}^{\dagger})^m \, \hat{a} \right] | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n! \, m!}} m \, \langle 0 | \hat{a}^{n-1} \, (\hat{a}^{\dagger})^{m-1} | 0 \rangle,$$
 (27.80)

bowiem $\hat{a} \mid 0 \rangle = 0$. Powtarzając taką procedurę *m*-krotnie, uzyskamy w rezultacie relację

$$\langle n | m \rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}} \langle 0 | \hat{a}^{n-m} | 0 \rangle.$$
(27.81)

Dla n > m mamy więc $\hat{a}^{n-m} |0\rangle = 0$, co wynika z definicji stanu próżni. Gdy n = m, to dostaniemy $\langle n | m \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1$. A zatem stany $| n \rangle$ są ortogonalne (co nie jest nieoczekiwane) i unormowane, tak jak to być powinno, porównaj (27.50). ■

27.4.2 Operatory anihilacji i kreacji – podsumowanie

Operatory anihilacji i kreacji (niehermitowskie) są określone przez relację komutacyjną

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger}\right] = 1. \tag{27.82}$$

Stany $|n\rangle$ są stanami własnymi operatora $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$, to jest

$$\hat{N} | n \rangle = \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | n \rangle = n | n \rangle, \quad \text{gdzie} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$(27.83)$$

Stan $|\,0\,\rangle$ nazywamy stanem próżni. Stan ten spełnia warunek

$$\hat{a} \mid 0 \rangle = 0. \tag{27.84}$$

Stany $|n\rangle$ są ortonormalne (stany własne operatora hermitowskiego N)

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}. \tag{27.85}$$

 $\mathbf{343}$

Działanie operatorów anihilacji i kreacji na stany $|\,n\,\rangle$ określone jest wzorami

$$\hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} | n - 1 \rangle, \qquad (27.86a)$$

$$\hat{a}^{\dagger} | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle.$$
(27.86b)

Zauważmy, że relacje te są w pełni konsystentne z poprzednimi. Wzór (27.86a) zgadza się z definicją (27.84) stanu próżni. Co więcej, mamy

$$\hat{a}^{\dagger} \hat{a} | n \rangle = \hat{a}^{\dagger} \sqrt{n} | n - 1 \rangle = \sqrt{n} \hat{a}^{\dagger} | n - 1 \rangle$$
$$= \sqrt{n} \sqrt{(n - 1) + 1} | n \rangle = n | n \rangle, \qquad (27.87)$$

jak to być powinno, zgodnie z definicją (27.83). Elementy macierzowe operatorów anihilacji i kreacji łatwo wynikają z równania (27.86) i warunków ortonormalności. Bez trudu otrzymujemy formuły

$$\langle m | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \langle m | n - 1 \rangle = \sqrt{n} \delta_{m,n-1},$$
 (27.88a)

$$\langle m | \hat{a}^{\dagger} | n \rangle = \sqrt{n+1} \langle m | n+1 \rangle = \sqrt{n+1} \,\delta_{m,n+1}.$$
(27.88b)

Praktyczna konstrukcja przebiega w następujących zasadniczych krokach:

- budujemy operatory anihilacji i kreacji \hat{a} oraz \hat{a}^{\dagger} , a potem sprawdzamy relację komutacyjną (odtwarzającą relację kanoniczną (27.82));
- znajdujemy (konstruujemy) stan próżni $|0\rangle$.
- konstruujemy stany $|\,n\,\rangle$ za pomocą relacji

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^{\dagger})^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle.$$
(27.89)

27.4.3 Zastosowanie do oscylatora harmonicznego

Zastosujemy tutaj przedstawioną powyżej teorię do konkretnego przypadku.

Operatory anihilacji i kreacji dla oscylatora harmonicznego

Hamiltonian kwantowo-mechanicznego oscylatora to

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2.$$
(27.90)

Operatory położenia i pędu spełniają kanoniczną relację komutacyjną

$$\left[\hat{x}, \hat{p}\right] = i\hbar. \tag{27.91}$$

Budujemy teraz dwa operatory pomocnicze

$$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}$$
 oraz $\frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}}$, (27.92)

i bez kłopotu sprawdzamy, że są one bezwymiarowe.

Twierdzenie 27.3 Dwa bezwymiarowe, niehermitowskie operatory \hat{b} oraz \hat{b}^{\dagger} zdefiniowane wzorami

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \, \hat{x} + \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) \\ = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left(m\omega \, \hat{x} + i\hat{p} \right), \qquad (27.93a)$$

$$\hat{b}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \,\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) \\ = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left(m\omega \,\hat{x} - i\hat{p} \right), \qquad (27.93b)$$

spełniają relację komutacyjną

$$\left[\hat{b},\,\hat{b}^{\dagger}\,\right] = 1. \tag{27.94}$$

Zatem \hat{b} możemy uznać za operator anihilacji, zaś \hat{b}^{\dagger} za operator kreacji.

Dowód. Niehermitowskość i bezwymiarowość zdefiniowanych operatorów jest ewidentna. Trzeba jedynie wykazać relację komutacyjną (27.94). A zatem z definicji (27.93)

$$\begin{bmatrix} \hat{b}, \hat{b}^{\dagger} \end{bmatrix} = \frac{1}{2m\omega\hbar} \begin{bmatrix} m\omega \,\hat{x} \,+\, i\hat{p}, \, m\omega \,\hat{x} \,-\, i\hat{p} \end{bmatrix} \\ = \frac{1}{2m\omega\hbar} \left\{ m^2 \omega^2 [\hat{x}, \,\hat{x}] \,-\, im\omega [\hat{x}, \,\hat{p}] \,+\, im\omega [\hat{p}, \,\hat{x}] \,+\, [\hat{p}, \,\hat{p}] \right\} \\ = \frac{im\omega}{2m\omega\hbar} \left\{ -\, [\hat{x}, \,\hat{p}] \,+\, [\hat{p}, \,\hat{x}] \right\} \\ = \frac{i}{2\hbar} \left\{ -\, i\hbar \,+\, (-i\hbar) \right\} \,=\, 1.$$

$$(27.95)$$

Ponieważ operatory \hat{b} i \hat{b}^{\dagger} spełniają relację komutacyjną typową dla operatorów anihilacji i kreacji, więc posiadają one wszystkie niezbędne własności. Identyfikacja (nazewnictwo) wprowadzone w treści twierdzenia jest więc poprawne i uzasadnione.

Relacje (27.93) można łatwo odwrócić i wyrazić operatory położenia i pędu przez operatory anihilacji i kreacji

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\hat{b} + \hat{b}^{\dagger} \right), \qquad (27.96a)$$

$$\hat{p} = -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \left(\hat{b} - \hat{b}^{\dagger} \right), \qquad (27.96b)$$

Za pomocą tych związków możemy teraz wyrazić hamiltonian oscylatora przez operatory anihilacji i kreacji. Otrzymujemy

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[-i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \left(\hat{b} - \hat{b}^{\dagger} \right) \right]^{2} + \frac{1}{2}m\omega^{2} \left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\hat{b} + \hat{b}^{\dagger} \right) \right]^{2}$$

$$= -\frac{\hbar\omega}{4} \left(\hat{b} - \hat{b}^{\dagger} \right)^{2} + \frac{\hbar\omega}{4} \left(\hat{b} + \hat{b}^{\dagger} \right)^{2}$$

$$= -\frac{\hbar\omega}{4} \left(\hat{b}\hat{b} - \hat{b}\hat{b}^{\dagger} - \hat{b}^{\dagger}\hat{b} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b}^{\dagger} \right) + \frac{\hbar\omega}{4} \left(\hat{b}\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^{\dagger} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b}^{\dagger} \right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{b}\hat{b}^{\dagger} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b} \right) \qquad (27.97)$$

Z relacji komutacyjnej (27.94) wynika $\hat{b} \hat{b}^{\dagger} = 1 + \hat{b}^{\dagger} \hat{b}$, a zatem w końcu mamy

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(2\,\hat{b}^{\dagger}\,\hat{b} + 1 \right) = \hbar\omega \left(\,\hat{b}^{\dagger}\,\hat{b} + \frac{1}{2} \,\right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \,\right)$$
(27.98)

gdzie, jak poprzednio, wprowadziliśmy operator $\hat{N}=\hat{b}^{\dagger}\,\hat{b}.$

Twierdzenie 27.4 Stany własne energii kwantowego oscylatora harmonicznego są stanami $|n\rangle$ – stanami własnymi operatora $\hat{N} = \hat{b}^{\dagger} \hat{b}$. Wartości własne energii wynoszą

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \tag{27.99}$$

Dowód. Dowód wynika natychmiast z relacji (27.98) i z własności operatora \hat{N} omówionych powyżej.

Konstrukcja stanu próżni

Powyższe rozważania miały dość formalny charakter. Aby nadać im bardziej przejrzystą postać, będziemy teraz budować stany własne energii oscylatora w reprezentacji położeniowej, to jest będziemy szukać funkcji $\varphi_n(x) = \langle x | n \rangle$.

Pierwszy krokiem, według nakreślonej uprzednio procedury, musi być konstrukcja stanu próżni, szukamy więc funkcji $\varphi_0(x) = \langle x | 0 \rangle$. Stan próżni jest zdefiniowany równaniem (27.65) lub (27.84). Posługując się więc operatorem anihilacji \hat{b} danym w (27.93a), dostajemy

$$0 = \hat{b} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega \hat{x} + i\hat{p}) |0\rangle.$$
(27.100)

W reprezentacji położeniowej równanie to przyjmuje postać

$$0 = \langle x | \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega \hat{x} + i\hat{p}) | 0 \rangle$$

= $\frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left[m\omega x + i \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \right] \varphi_0(x).$ (27.101)

Ostatni wzór stanowi elementarne równanie różniczkowe pierwszego rzędu

$$0 = \left(\lambda x + \frac{d}{dx}\right)\varphi_0(x), \qquad \text{gdzie} \qquad \lambda = \frac{m\omega}{\hbar}.$$
 (27.102)

Rozwiązanie tego równania jest bardzo proste i ma postać

$$\varphi_0(x) = A_0 \exp\left(-\frac{\lambda x^2}{2}\right),$$
(27.103)

gdzie A_0 jest stałą normalizacyjną. Jej obliczenie daje

$$1 = |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{\lambda x^2}{2}\right) = |A_0|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}.$$
 (27.104)

Wybierając dowolną fazę stałej A_0 jako równą zeru otrzymujemy funkcję falową stanu podstawowego oscylatora. Innymi słowy mamy stan próżni w reprezentacji położeniowej

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\lambda x^2}{2}\right),$$
(27.105)

który jest właściwie unormowany.

346

Konstrukcja stanów $|n\rangle$

Mając już stan próżni w reprezentacji położeniowej, możemy iść dalej i konstruować dalsze stany. Posłużymy się w tym celu relacją (27.89), którą zapisujemy w reprezentacji położeniowej

$$\varphi_n(x) = \langle x | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (\hat{b}^{\dagger})^n | 0 \rangle.$$
(27.106)

Rozważmy teraz bra (formę dualną)
 $\langle \, x \, | \, \hat{b}^{\dagger}.$ Na mocy (27.93b) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle x \,|\, \hat{b}^{\dagger} &= \langle x \,|\, \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left(m\omega \,\hat{x} \,-\, i\hat{p} \,\right) &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \,\langle x \,|\, \left(\,\hat{x} \,-\, \frac{i}{m\omega} \,\hat{p} \,\right) \\ &= \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \left[\left(\,\hat{x} \,+\, \frac{i}{m\omega} \,\hat{p} \,\right) \,|\, x \,\rangle \,\right]^{\dagger} &= \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \left[\left(\,x \,+\, \frac{\hbar}{m\omega} \,\frac{d}{dx} \,\right) \,|\, x \,\rangle \,\right]^{\dagger}. \end{aligned}$$

Ponieważ operator różniczkowy d/dx jest antyhermitowski, więc

$$\langle x | \hat{b}^{\dagger} = \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \left(x - \frac{1}{\lambda} \frac{d}{dx} \right) \langle x |.$$
(27.107)

Stosując n-krotnie ten fakt w (27.106) n-krotnie, otrzymujemy

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^{n/2} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(x - \frac{1}{\lambda} \frac{d}{dx}\right)^n \langle x | 0 \rangle.$$
(27.108)

Wstawiając funkcję falową (27.105) stanu próżni (27.105), konstruujemy równanie różniczkowe określające n-ty stan własny energii oscylatora harmonicznego

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \lambda^{n/2} \left(x - \frac{1}{\lambda} \frac{d}{dx}\right)^n \exp\left(-\frac{\lambda x^2}{2}\right).$$
(27.109)

Jest to równanie funkcjonalne podobne do wzoru Rodriguesa (27.26) dla wielomianów Hermite'a, zaś parametr λ jest określony w (27.102). Stosując relację (27.32) otrzymaliśmy alternatywną postać funkcji falowych oscylatora. Powtarzając analogiczne rozważania odnośnie formuły (27.109) dostaniemy

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right)^n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right)$$
$$= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right).$$
(27.110)

Możemy więc stwierdzić, że metoda wykorzystująca operatory anihilacji i kreacji prowadzi do tych samych funkcji falowych (funkcji własnych energii) co standardowe rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu (stacjonarnego równania Schrödingera).

Inne zastosowania

W głównej części wykładu w pracochłonny sposób (całkując) obliczaliśmy elementy macierzowe $\langle k | x | n \rangle$, $\langle k | x^2 | n \rangle$, $\langle k | p | n \rangle$ oraz $\langle k | p^2 | n \rangle$. Obliczenia te wymagały dość skomplikowanych całek. Pokażemy teraz, że za pomocą operatorów anihilacji i kreacji można przeprowadzić odpowiednie rachunki nieomal błyskawicznie.

I tak na przykład z (27.96a) mamy

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle k | (\hat{b} + \hat{b}^{\dagger}) | n \rangle.$$
(27.111)

Dalej, na mocy (27.86) dostajemy

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n} \langle k | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle k | n+1 \rangle \right).$$
(27.112)

Skąd, z ortonormalności stanów $\mid\!n\,\rangle$ wynika

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n} \,\delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1} \,\delta_{k,n+1} \right). \tag{27.113}$$

Wynik ten jest oczywiście identyczny z odpowiednim elementem macierzowym liczonym w zasadniczej części wykładu przez skomplikowane całki.

Analogicznie możemy obliczyć element macierzowy $\langle k | x^2 | n \rangle$. Musimy jednak przy tym pamiętać, że operatory anihilacji \hat{b} i kreacji \hat{b}^{\dagger} nie komutują. Dostajemy wówczas

$$\langle k | x^{2} | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle k | (\hat{b} + \hat{b}^{\dagger})^{2} | n \rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle k | (\hat{b}\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^{\dagger} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b}^{\dagger}) | n \rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{n(n-1)} \langle k | n-2 \rangle + (n+1) \langle k | n \rangle \right)$$

$$+ n \langle k | n \rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle k | n+2 \rangle$$

$$= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{n(n-1)} \delta_{k,n-2} + (2n+1) \delta_{kn} \right)$$

$$+ \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{k,n+2} ,$$

$$(27.114)$$

co znowu zgadza się z wynikiem z głównej części tekstu.

Powtarzamy podobne obliczenia dla operatora pędu. Ze wzoru (27.96b) otrzymujemy w zupełnie ten sam sposób

$$\langle k | p | n \rangle = -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \langle k | (\hat{b} - \hat{b}^{\dagger}) | n \rangle$$

$$= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{n} \langle k | n-1 \rangle - \sqrt{n+1} \langle k | n+1 \rangle)$$

$$= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{n} \delta_{k,n-1} - \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1}).$$

$$(27.115)$$

I wreszcie dla kwadratu operatora pędu mamy

$$\langle k | p^{2} | n \rangle = -\frac{m\omega\hbar}{2} \langle k | (\hat{b} - \hat{b}^{\dagger})^{2} | n \rangle$$

$$= -\frac{m\omega\hbar}{2} \langle k | (\hat{b}\hat{b} - \hat{b}\hat{b}^{\dagger} - \hat{b}^{\dagger}\hat{b} + \hat{b}^{\dagger}\hat{b}^{\dagger}) | n \rangle$$

$$= -\frac{m\omega\hbar}{2} \left(\sqrt{n(n-1)} \langle k | n-2 \rangle - (n+1) \langle k | n \rangle \right)$$

$$- n \langle k | n \rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle k | n+2 \rangle$$

$$= -\frac{m\omega\hbar}{2} \left(\sqrt{n(n-1)} \delta_{k,n-2} - (2n+1) \delta_{kn} \right)$$

$$+ \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{k,n+2} .$$

$$(27.116)$$

Widzimy więc, że również dla operatora pędu elementy macierzowe są identyczne z relacjami wyprowadzonymi w głównym wykładzie. Prostota powyższych obliczeń jasno pokazuje jak bardzo pożyteczne są operatory anihilacji i kreacji.
Rozdział 28

(U.7) Notacja Diraca

28.1 Przestrzeń dualna. Pojęcie bra

W głównej części wykładu wprowadziliśmy pojęcie bra $\langle \psi | \in \mathcal{H}$ w sposób intuicyjny, przez odwołanie się iloczynu skalarnego w przestrzeni Hilberta. Omówimy to teraz nieco dokładniej.

Z przestrzenią wektorową \mathcal{H} stowarzyszona jest przestrzeń \mathcal{H}^* zwana przestrzenią dualną. Jest to zbiór wszystkich funkcjonałów liniowych na \mathcal{H} . Można wykazać, że przestrzeń dualna \mathcal{H}^* ma także strukturę przestrzeni wektorowej. Liniowość funkcjonałów oznacza, że χ z przestrzeni \mathcal{H}^* określa odwzorowanie

$$\mathcal{H} \ni |\psi\rangle \xrightarrow{\chi \in \mathcal{H}^*} \chi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C}, \tag{28.1}$$

które jest liniowe, to znaczy

$$\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\chi(|\psi_2\rangle), \qquad (28.2)$$

czyli efekt działania funkcjonału na kombinację liniową wektorów jest kombinacją liniową efektów działania funkcjonału na poszczególne składniki kombinacji.

Należy zwrócić uwagę, że nie wolno mylić funkcjonałów liniowych z operatorami liniowymi. Te pierwsze przyporządkowują ketowi liczby zespolone, zaś operator przekształca ket (czyli wektor) na jakiś inny ket (wektor).

Każdy element przestrzeni dualnej będziemy nazywać bra i oznaczać go $\langle \psi | \in \mathcal{H}$. Działanie bra na ket $|\psi\rangle$ daje liczbę zespoloną. Sugeruje to związek z iloczynem skalarnym, w który wyposażona jest przestrzeń \mathcal{H} .

Każdemu ketowi $|\,\varphi\,\rangle\in\mathcal{H}$ przyporządkowujemy bra

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \longrightarrow \langle \varphi| \in \mathcal{H}^*, \tag{28.3}$$

definiując działanie funkcjonału $\langle \varphi |$ na dowolny ket $| \psi \rangle \in \mathcal{H}$ w następujący sposób

$$(\langle \varphi |) | \psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle = \begin{cases} \text{iloczyn skalarny}:\\ \langle \varphi | \psi \rangle \end{cases}$$
(28.4)

Widzimy więc, że sposoby zapisu iloczynu skalarnego i efektu działania bra (funkcjonału) na ket (wektor) nieprzypadkowo są identyczne. Ta identyczność zapisu każe jednak postawić pytanie, czy każdemu ketowi – wektorowi z przestrzeni Hilberta, odpowiada jakieś bra – funkcjonał liniowy z przestrzeni dualnej?

Odpowiedź brzmi: tak. Każdemu ketowi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ odpowiada bra $\langle \psi | \in \mathcal{H}^*$. Natomiast pytanie odwrotne: czy każdemu bra odpowiada ket (a więc czy odpowiedniość jest jedno-jednoznaczna), jest trudniejsze. Dla przestrzeni skończenie wymiarowych odpowiedzią jest jednoznaczne tak. W przestrzeniach nieskończenie wielowymiarowych sprawa jest subtelniejsza. Nie będziemy tu wchodzić w niuanse natury matematycznej. Dla naszych celów (zastosowanie w teorii fizycznej, jaką jest mechanika kwantowa) można uważać, że rzeczywiście każdemu ketowi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ odpowiada bra $\langle \psi | \in \mathcal{H}^*$ i na odwrót. W świetle tych uwag możnaby przyjąć, że przestrzenie wektorowe \mathcal{H} i \mathcal{H}^* są izomorficzne, a więc można by je utożsamić.

Odpowiedniość pomiędzy ketami i bra (tj. pomiędzy przestrzeniami \mathcal{H} i \mathcal{H}^*) oznaczyliśmy znakiem † i nazwaliśmy sprzężeniem hermitowskim

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \quad \xleftarrow{operacja \dagger} \quad |\varphi\rangle^{\dagger} = \langle\varphi| \in \mathcal{H}^*, \tag{28.5}$$

o własności $|\varphi\rangle^{\dagger\dagger} = |\varphi\rangle$. Omawiając tę operację stwierdziliśmy, że jest ona antyliniowa. Wykażemy teraz, że tak jest rzeczywiście. Niech ket (wektor) $|f\rangle$ będzie kombinacją liniową

$$|f\rangle = \lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle \tag{28.6}$$

Odpowiada mu bra $\langle f | = |f\rangle^{\dagger}$. Znajdziemy $\langle f |$ wiedząc, że działanie $\langle f |$ na dowolny ket (wektor) $|\psi\rangle$ sprowadza się do iloczynu skalarnego wektorów $|f\rangle$ i $|\psi\rangle$ w tej właśnie kolejności, tj. do $\langle f | \psi \rangle$. Lecz $|f\rangle$ jest kombinacją liniową (28.6), zatem

$$\langle f | \psi \rangle = \langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle, \qquad (28.7)$$

co wynika z antyliniowości iloczynu skalarnego w pierwszym składniku. Prawa strona wzoru (28.7) informuje nas, że efekt działania bra $\langle f |$ na dowolny ket jest równy efektowi działania kombinacji liniowej

$$\langle f | = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |, \qquad (28.8)$$

Zestawiając (28.6) i (28.8) stwierdzamy, że kombinacja liniowa wektorów z \mathcal{H} przechodzi w kombinacją antyliniową bra (funkcjonałów liniowych). Stwierdzenie to, w połączeniu z określeniem operacji † w (28.5) pozwala napisać

$$|f\rangle^{\dagger} = (\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle)^{\dagger} = \lambda_1^* \langle \varphi_1| + \lambda_2^* \langle \varphi_2| = \langle f|.$$
(28.9)

Uzyskany wynik jest spójny z określeniem operacji † w (28.5). Rzeczywiście, niech $|f\rangle$ będzie kombinacją liniową jak w (28.6). Wówczas dostajemy

$$(|f\rangle]^{\dagger\dagger} = [\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle]^{\dagger\dagger}$$

$$= [\lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |]^{\dagger}$$

$$= \lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle = |f\rangle,$$
(28.10)

bowiem dwukrotnie korzystamy z antyliniowości odpowiedniości pomiędzy ketami i bra.

28.2 Operatory i ich sprzężenia

W głównej części wykładu omawiając operatory $\hat{A} : \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H}$ wskazywaliśmy, że sprzężenie hermitowskie operatora jest sprawą nieco subtelniejszą niż to z pozoru wygląda. Jeśli operator \hat{A} odwzorowuje ket $|\psi\rangle$ na ket $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ to wówczas ketowi temu odpowiada

$$\langle \psi' | = (|\psi'\rangle)^{\dagger} = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger}, \qquad (28.11)$$

czyli $\langle \psi | \hat{A}^{\dagger}$ to nowe bra – funkcjonał liniowy działający na kety z przestrzeni \mathcal{H} . Sugeruje to, że na operator \hat{A}^{\dagger} można spojrzeć jako na odwzorowanie w przestrzeni dualnej \mathcal{H}^* . Formalna relacja (28.11) może być wyjaśniona za pomocą poniższego diagramu Widzimy więc, że operator \hat{A}^{\dagger} rzeczywiście może być interpretowany jako odwzorowanie $\hat{A}^{\dagger} : \mathcal{H}^* \longrightarrow \mathcal{H}^*$.



Rys. 28.1: Definicja operatora sprzężonego \hat{A}^{\dagger} . Diagram ilustruje wzajemne odpowiedniości ketów i bra powiązanych przez operatory \hat{A} oraz \hat{A}^{\dagger} . Pionowe linie odpowiadają antyliniowej operacji † zdefiniowanej w (28.5). Poziome linie podwójne definiują formalne działanie operatora \hat{A}^{\dagger} i operatora \hat{A}^{\dagger} doń sprzężonego.

Twierdzenie 28.1 Relacja przyporządkowania

$$\mathcal{H}^* \ni \langle \psi | \xrightarrow{\hat{A}^{\dagger}} \langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} \in \mathcal{H}^*, \qquad (28.12)$$

jest liniowa w tym znaczeniu, że bra będącemu kombinacją liniową $\langle \chi | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |$, gdzie $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$, przyporządkowuje nowe bra $\langle \chi' | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^{\dagger} + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^{\dagger}$.

Dowód. Bra $\langle \chi | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \text{odpowiada (antyliniowość) ketowi } | \chi \rangle = \lambda_1^* | \varphi_1 \rangle + \lambda_2^* | \varphi_2 \rangle$. Operator \hat{A} (z założenia liniowy) działając na $| \chi \rangle$ produkuje

$$|\chi'\rangle = \hat{A}|\chi\rangle = \lambda_1^* \hat{A}|\varphi_1\rangle + \lambda_2^* \hat{A}|\varphi_2\rangle = \lambda_1^* |\varphi_1'\rangle + \lambda_2^* |\varphi_2'\rangle.$$
(28.13)

Powstały ket $|\chi'\rangle$ (antyliniowo) odpowiada bra

$$\langle \chi' | = \lambda_1 \langle \varphi'_1 | + \lambda_2 \langle \varphi'_2 | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^{\dagger} + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^{\dagger}.$$
(28.14)

Wobec tego mamy

$$\langle \chi | \hat{A}^{\dagger} = [\lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |] \hat{A}^{\dagger} = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^{\dagger} + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^{\dagger}, \qquad (28.15)$$

czyli mamy wykazaną liniowość relacji (28.12). \blacksquare

Operatory \hat{A} i \hat{A}^{\dagger} odwzorowują w siebie dwie, w zasadzie różne, przestrzenie. Ponieważ jednak możemy uznać te przestrzenie za izomorficzne, więc rozróżnienie pomiędzy dziedzinami obydwóch operatorów zanika. W tym świetle, szczególnie wyraźna jest zaleta notacji Diraca polegająca na tym, że możemy się nią efektywnie posługiwać bez wnikania w omawiane niuanse matematyczne.

Jak wspominaliśmy, wygodnie jest przyjąć następujące określenie operatora sprzężonego (por. (7.30)

$$\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} | \varphi \rangle = (\langle \psi | \hat{A}^{\dagger} \rangle) | \varphi \rangle = [\langle \varphi | (\hat{A} | \psi \rangle)]^{*}$$

= $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^{*},$ (28.16)

co musi zachodzić dla dowolnych $|\varphi\rangle$, $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Nawiasy w kolejnych równościach pozwalają lepiej zidentyfikować obiekty z jakimi mamy do czynienia. W końcu jednak, notacja Diraca umożliwia ich opuszczenie.

Twierdzenie 28.2 Operacja sprzężenia hermitowskiego operatorów ma własności:

(a).
$$(\hat{A}^{\dagger})^{\dagger} = \hat{A},$$
 (28.17a)

(b).
$$(\lambda \hat{A})^{\dagger} = \lambda^* \hat{A}^{\dagger},$$
 (28.17b)

(c).
$$(\hat{A} + \hat{B})^{\dagger} = \hat{A}^{\dagger} + \hat{B}^{\dagger},$$
 (28.17c)

(d).
$$(\hat{A}\hat{B})^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger}.$$
 (28.17d)

Dowód. (a). Zapiszmy relację (28.16) dla dowolnych wektorów $|\eta\rangle$, $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ i dla pewnego operatora \hat{B}

$$\langle \eta \,|\, \hat{B} \,|\, \phi \,\rangle \;=\; \langle \phi \,|\, \hat{B}^{\dagger} \,|\, \eta \,\rangle^*. \tag{28.18}$$

Podstawmy dalej $\hat{B} = \hat{A}^{\dagger}$ i weźmy sprzężenie zespolone obu stron

$$\langle \eta | \hat{A}^{\dagger} | \phi \rangle^* = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} | \eta \rangle.$$
(28.19)

Stosując po lewej stronie (28.16) dostajemy

$$\langle \phi | \hat{A} | \eta \rangle = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} | \eta \rangle.$$
(28.20)

Z dowolności wektorów $|\phi\rangle$ i $|\eta\rangle$ wynika teza (28.17a).

(b). Bra $\langle \chi | = \langle \psi | (\lambda \hat{A})^{\dagger}$ (przy dowolnym $\langle \psi | \in \mathcal{H}^*$) odpowiada ket $(\lambda \hat{A}) | \psi \rangle = \hat{A} \lambda | \psi \rangle = \hat{A} | \lambda \psi \rangle$. Temu zaś ketowi odpowiada bra $\langle \lambda \psi | \hat{A}^{\dagger} = \lambda^* \langle \psi | \hat{A}^{\dagger}$ (z antyliniowości typu (28.8)). Wobec przemienności liczb z innymi wielkościami mamy

$$\langle \psi | (\lambda \hat{A})^{\dagger} = \langle \chi | = \langle \psi | \lambda^* \hat{A}^{\dagger}.$$
(28.21)

Z dowolności bra $\langle \psi \, |$ wynika teza (28.17b).

(c). Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ – dowolny ket. Wówczas $|\psi'\rangle = (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle$, i ketowi temu odpowiada bra $\langle\psi'| = \langle\psi|(\hat{A} + \hat{B})^{\dagger}.$ (28.22)

Z drugiej strony mamy $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$. Ketowi temu odpowiada

$$\langle \psi' | = \langle \psi_1 | + \langle \psi_2 | = \langle \psi | \hat{A}^{\dagger} + \langle \psi | \hat{B}^{\dagger}.$$
(28.23)

Zestawiając prawe strony (28.22) i (28.23), widzimy, że z dowolności (ψ | wynika teza (28.17c).

(d). Niech $|\psi\rangle$ będzie dowolny. Konstruujemy według przepisu (28.11) odpowiedniości

$$|\psi'\rangle = \hat{B}|\psi\rangle \longrightarrow \langle\psi'| = \langle\psi|\hat{B}^{\dagger}, \qquad (28.24a)$$

$$|\psi''\rangle = \hat{A}|\psi'\rangle \longrightarrow \langle\psi''| = \langle\psi'|\hat{A}^{\dagger}.$$
(28.24b)

Łącząc powyższe zależności dostajemy ciąg równości

$$\langle \psi'' | = \langle \psi' | \hat{A}^{\dagger} = (\langle \psi | \hat{B}^{\dagger}) \hat{A}^{\dagger} = \langle \psi | \hat{B}^{\dagger} \hat{A}^{\dagger}.$$
(28.25)

Z drugiej strony, z (28.11) także wynika

$$|\psi''\rangle = (\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle \longrightarrow \langle\psi''| = \langle\psi|(\hat{A}\hat{B})^{\dagger}.$$
(28.26)

Z porównania prawych stron w (28.25) i (28.26), a także z dowolności keta $|\psi\rangle$ (a więc również bra $\langle \psi |$ jest dowolne), wynika już teza (28.17d). \blacksquare

Rozdział 29

(U.8) Reprezentacje w przestrzeni Hilberta

29.1 Reprezentacje – dyskusja praktyczna

29.1.1 Wprowadzenie

W głównej części wykładu problem reprezentacji – sposobu konstrukcji funkcji falowych w określonej bazie, omówiliśmy w sposób dość abstrakcyjny. Tutaj zajmiemy się kwestiami bardziej praktycznymi. Niech więc Λ będzie pewną wielkością fizyczną, której odpowiada operator hermitowski–obserwabla $\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^{\dagger}$. Nie ma potrzeby precyzować jej sensu fizycznego. Nasze rozważania będą mieć charakter ogólny, niezależny od sensu fizycznego obserwabli $\hat{\Lambda}$. Zagadnienie własne dla dyskutowanej obserwabli ma postać

$$\hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \lambda_n | \varphi_n \rangle, \qquad | \varphi_n \rangle \in \mathcal{H}, \quad \lambda_n \in \mathbb{R}, \quad n \in \mathbb{N}.$$
(29.1)

Ponieważ $\hat{\Lambda}$ jest obserwablą, więc jej wektory własne tworzą bazę spełniającą relacje

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$$
 – ortonormalność, (29.2a)

$$\sum_{n} |\varphi_{n}\rangle\langle\varphi_{n}| = \hat{\mathbf{1}} - \text{zupełność.}$$
(29.2b)

Zwróćmy uwagę, że milcząco przyjęliśmy, iż wartości własne λ_n są niezdegenerowane (co sprawia, że wystarcza jeden indeks) oraz że zbiór wartości własnych (a więc i wektorów własnych) jest przeliczalny, dzięki czemu występują delty Kroneckera, a nie Diraca.

Mamy więc pełną analogię z założeniami omówionymi przy wprowadzaniu formalnej (ogólnej) reprezentacji U. Możemy bazę { $|\varphi_n\rangle$ } nazwać reprezentacją Λ i powtórzyć całą (dość formalną) konstrukcję reprezentacji Λ , zamiast U. Postępując w ten sposób nie otrzymamy, ani też nie powiemy, niczego istotnie nowego.

Wybierzemy inną drogę rozważań. W sytuacji praktycznej, najczęściej pracujemy w reprezentacji położeniowej. Dlatego też będziemy starać się połączyć dotychczasowe wyniki dotyczące formalnej dyskusji w języku przestrzeni Hilberta z opisem w ramach reprezentacji położeniowej. Jako reprezentację U wybierzemy reprezentację położeniową $\{ | \vec{\mathbf{r}} \rangle \}$ numerowaną przez wektor $\vec{\mathbf{r}}$ i spełniającą relacje

$$\langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle = \delta(\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2) - \text{ortonormalność},$$
 (29.3a)

$$\int d^3r |\vec{\mathbf{r}}\rangle\langle\vec{\mathbf{r}}| = \hat{\mathbf{1}} \qquad - \text{ zupełność.}$$
(29.3b)

Druga z powyższych relacji bywa też zwana rozkładem jedynki. Zgodnie z wprowadzonym w (9.8) nazewnictwem, wielkość

$$\varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle, \quad \text{przy czym} \quad \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle^* = \langle \varphi_n | \vec{\mathbf{r}} \rangle$$
(29.4)

nazwiemy funkcją własną obserwabli Λ w reprezentacji położeniowej. Celem poniższych rozważań jest połączenie formalnych aspektów reprezentacji w przestrzeni \mathcal{H} , z aspektami praktycznymi, związanymi bezpośrednio z technikami obliczeniowymi właściwymi dla przestrzeni funkcyjnej L^2 – przestrzeni funkcji zespolonych, całkowalnych z kwadratem, jakimi są właśnie funkcje własne obserwabli Λ , tj. funkcje $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}})$.

29.1.2 Dyskusja zagadnień praktycznych

Stany własne obserwabli Â. Ortonormalność i zupełność

Formalna relacja ortogonalności dla stanów własnych obserwabli Λ ma postać (29.2a). Przechodzimy do przestrzeni funkcyjnej – to jest do reprezentacji położeniowej

$$\delta_{mn} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \int d^3 r \langle \varphi_m | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_m \rangle$$

=
$$\int d^3 r \varphi_m^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_m(\vec{\mathbf{r}}).$$
 (29.5)

Druga równość wynika z rozkładu jedynki (29.3b) w reprezentacji położeniowej, a trzecia z definicji (29.4).

Podobnie analizujemy relację zupełności (29.2b). Jako punkt wyjścia bierzemy ortonormalność stanów reprezentacji położeniowej, tj. formułę (29.3a). A zatem mamy

$$\delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = \sum_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$$
$$= \sum_{n} \varphi_{n}(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_{n}^{*}(\vec{\mathbf{r}}').$$
(29.6)

Otrzymane wyrażenia ilustrują związek między formalizmem przestrzeni Hilberta, a językiem znanym ze standardowych przestrzeni funkcyjnych.

Równanie własne obserwabli $\hat{\Lambda}$

Wróćmy teraz do zagadnienia własnego (29.1). Na obie jego strony podziała lewostronnie bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |.$ Otrzymamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \lambda_n | \varphi_n \rangle = \lambda_n \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle = \lambda_n \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (29.7)$$

bowiem liczbę λ_n można wyciągnąć na zewnątrz elementu macierzowego. Powyższa formuła sugeruje zapis $\hat{\Lambda}\varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) = \lambda_n\varphi_n(\vec{\mathbf{r}})$, a więc utożsamienie operatora $\hat{\Lambda}$ z jego odpowiednikiem $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej. Jak wiemy, w ogólnym przypadku, sugestia taka jest nieuzasadniona. Zawsze prawidłowy jest natomiast zapis

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \int d^3 r' \langle \vec{\mathbf{r}} | \Lambda | \vec{\mathbf{r}}' \rangle \langle \vec{\mathbf{r}}' | \varphi_n \rangle = \int d^3 r' \langle \vec{\mathbf{r}} | \Lambda | \vec{\mathbf{r}}' \rangle \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}').$$

$$(29.8)$$

Łącząc wyrażenia (29.8) i (29.7) w oczywisty sposób otrzymujemy

$$\int d^3r' \langle \vec{\mathbf{r}} | \Lambda | \vec{\mathbf{r}}' \rangle \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}') = \lambda_n \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (29.9)$$

Funkcje $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}})$ nie są tu dowolne, (funkcje własne obserwabli Λ), a zatem nie wolno wnioskować czegokolwiek o elemencie macierzowym $\langle \vec{\mathbf{r}} | \Lambda | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$ operatora $\hat{\Lambda}$ w reprezentacji położeniowej. Do dyskusji działania operatora $\hat{\Lambda}$ na funkcje falowe wrócimy nieco dalej.

Element macierzowy $\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$

Skupmy się najpierw na bardziej formalnych aspektach. Stosując dwukrotnie relację zupełności dla stanów własnych obserwabli Λ otrzymujemy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = \sum_{m} \sum_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{m} \rangle \langle \varphi_{m} | \hat{\Lambda} | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle.$$
(29.10)

Z zagadnienia własnego (29.1) i warunku ortogonalności (29.2a) dalej wynika, że

$$\langle \varphi_m \, | \, \hat{\Lambda} \, | \, \varphi_n \, \rangle = \langle \varphi_m \, | \, \lambda_n \, | \, \varphi_n \, \rangle = \lambda_n \langle \, \varphi_m \, | \, \varphi_n \, \rangle = \lambda_n \delta_{mn}, \tag{29.11}$$

A zatem z (29.10) dostajemy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = \sum_{m} \sum_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle \lambda_n \delta_{mn} \langle \varphi_m | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$$

=
$$\sum_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle \lambda_n \langle \varphi_n | \vec{\mathbf{r}}' \rangle$$
(29.12)

Odnotujmy, że wobec dowolności bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |$ i keta $| \vec{\mathbf{r}}' \rangle$ z powyższej równości dostajemy

$$\hat{\Lambda} = \sum_{n} |\varphi_{n}\rangle \lambda_{n} \langle \varphi_{n}|.$$
(29.13)

co oczywiście stanowi rozkład spektralny obserwabli Λ .

W wielu praktycznych przypadkach obserwabla $\hat{\Lambda}$ odpowiada wielkości fizycznej mającej swój odpowiednik w mechanice klasycznej (np. hamiltonian, czy moment pędu). Posługując się wówczas zasadą odpowiedniości potrafimy skonstruować operator $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej

$$\hat{\Lambda}^{(r)} = \hat{\Lambda}^{(r)}(\vec{\mathbf{r}}, -i\hbar\boldsymbol{\nabla}).$$
(29.14)

Sytuacja ulega wtedy uproszczeniu, bowiem jak wiemy z ogólnej teorii

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | | \vec{\mathbf{r}}' \rangle = \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \hat{\Lambda}^{(r)}.$$
(29.15)

W takim wypadku równanie własne (29.9) redukuje się do

$$\hat{\Lambda}^{(r)} \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) = \lambda_n \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}).$$
(29.16)

29.1.3 Dowolny stan $|\psi\rangle$

Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym stanem z przestrzeni \mathcal{H} rozpiętej przez stany własne obserwabli $\hat{\Lambda}$. Wyrażenie $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle \equiv \psi(\vec{\mathbf{r}})$ jest funkcją falową w reprezentacji położeniowej. Wektory $\{ |\varphi_n\rangle \}$ tworzą bazę w \mathcal{H} , więc stan $|\psi\rangle$ możemy przedstawić jako kombinację liniową

$$|\psi\rangle = \sum_{n} C_{n} |\varphi_{n}\rangle, \qquad (29.17)$$

Widzimy więc, że bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |$ działając na kety produkuje

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \sum_{n} C_n \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle = \sum_{n} C_n \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}).$$
(29.18)

Mamy więc (w reprezentacji położeniowej) standardowy rozkład dowolnej funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ na funkcje własne obserwabli $\hat{\Lambda}$.

$$\langle \varphi_m | \psi \rangle = \sum_n C_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m.$$
(29.19)

Odwracając powyższą relację, korzystamy z zupełności reprezentacji $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ i z definicji (29.4). W rezultacie otrzymujemy dobrze znane wyrażenie dla współczynników rozkładu funkcji $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ na funkcje bazy

$$C_{n} = \langle \varphi_{n} | \psi \rangle = \int d^{3}r \langle \varphi_{n} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$$

$$= \int d^{3}r \varphi_{n}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (29.20)$$

Zgodnie z terminologią wprowadzoną w relacji (8.47 współczynniki $C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$ możemy nazwać funkcjami falowymi stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji stanów własnych obserwabli (w reprezentacji A). Jednocześnie, współczynniki C_n interpretujemy jako amplitudy prawdopodobieństwa tego, że układ w stanie opisanym funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ da w wyniku pomiaru wielkości A wartość własną λ_{α} .

Stan $|\psi\rangle$ powinien być unormowany. Z rozkładu (29.17) otrzymujemy

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n} C_{n}^{*} \langle \varphi_{n} | \sum_{m} C_{m} | \varphi_{m} \rangle$$

$$= \sum_{n} \sum_{m} C_{n}^{*} C_{m} \langle \varphi_{n} | \varphi_{m} \rangle$$

$$= \sum_{n} \sum_{m} C_{n}^{*} C_{m} \delta_{nm} = \sum_{n} |C_{n}|^{2}, \qquad (29.21)$$

a zatem odtwarza się dobrze znany wzór normalizacyjny dla współczynników rozkładu funkcji falowej w bazie funkcji własnych obserwabli.

Działanie obserwabli $\hat{\Lambda}$

Rozważmy jeszcze działanie operatora na dowolny stan $|\psi\rangle$. Można to zrobić na różne (wzajemnie zgodne) sposoby. Zanalizujmy ket powstały zÂ $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej. A więc pisząc z lewej bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |$ mamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \psi \rangle = \sum_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | \psi \rangle$$

=
$$\sum_{n} C_{n} \lambda_{n} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{n} \rangle = \sum_{n} C_{n} \lambda_{n} \varphi_{n}(\vec{\mathbf{r}}),$$
(29.22)

co znów odtwarza skądinąd dobrze znane relacje. Jeśli znamy postać operatora $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej (tj znamy (29.14) i (29.15)), wówczas formuła (29.22) może być zapisana

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\Lambda} | \psi \rangle = \hat{\Lambda}^{(r)} \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \hat{\Lambda}^{(r)} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n} \lambda_{n} C_{n} \varphi_{n}(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (29.23)$$

co, w ogólnym przypadku nie jest znaczącym uproszczeniem, lecz ładnie pokazuje wewnętrzną zgodność formalizmu.

Funkcje własne $\hat{\Lambda}$ w reprezentacji pędowej

Funkcja $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle$ jest funkcją własną obserwabli Λ w reprezentacji położeniowej. Równie dobrze możemy zbudować reprezentację pędową, w której funkcjami własnymi obserwabli $\hat{\Lambda}$ będą

funkcje $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{\vec{p}}) = \langle \mathbf{\vec{p}} | \varphi_n \rangle$. W myśl ogólnych zasad, bez trudu wyrażamy je przez odpowiednie funkcje w reprezentacji położeniowej

$$\begin{split} \tilde{\varphi}_{n}(\vec{\mathbf{p}}) &= \langle \vec{\mathbf{p}} | \varphi_{n} \rangle &= \int d^{3}r \langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{n} \rangle \\ &= \int d^{3}r \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle^{*} \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{n} \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^{3}r \, \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \, \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \, \varphi_{n}(\vec{\mathbf{r}}), \end{split}$$
(29.24)

gdzie skorzystaliśmy z wyrażenia (9.55) określającego $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ – funkcję własną pędu w reprezentacji położeniowej. W analogiczny sposób "odwrotną" relację zapisujemy w postaci

$$\varphi_{n}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \varphi_{n} \rangle = \int d^{3}p \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle \langle \vec{\mathbf{p}} | \varphi_{n} \rangle$$
$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^{3}p \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\right) \tilde{\varphi}_{n}(\vec{\mathbf{r}})$$
(29.25)

Widzimy więc, zgodnie z oczekiwaniem, że funkcje własne obserwabli $\hat{\Lambda}$ w reprezentacjach położeniowej i pędowej tworzą parę transformat Fouriera.

29.1.4 Uwagi końcowe

W powyższej dyskusji tak naprawdę nie wprowadziliśmy żadnych nowych pojęć. Pokazaliśmy, jak formalne ujęcie zagadnienia własnego (29.1) obserwabli Λ , "tłumaczy się" na język reprezentacji położeniowej. To ostatnie sformułowanie jest typowe, w sensie, że najczęściej spotykane, tak w literaturze, jak i w zastosowaniach. Nasze wyprowadzenie pokazuje jakie są wewnętrzne związki formalizmu mechaniki kwantowej. Chodzi tu przede wszystkim o relacje pomiędzy abstrakcyjnym ujęciem w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} (w notacji Diraca), a praktycznymi obliczeniami, które zwykle prowadzimy w przestrzeni funkcji falowych. W tej ostatniej mamy bowiem praktyczne narzędzia matematyczne, które pozwalają uzyskać konkretne wyniki ilościowe.

29.2 Zmiany reprezentacji

29.2.1 Dwie reprezentacje: "stara" i "nowa"

Rozważmy przestrzeń wektorową \mathcal{H} stanów, w której mamy dwie różne bazy, czy też w myśl przyjętej terminologii, dwie reprezentacje

$$\{ |u_n\rangle \} = \begin{cases} \text{pierwsza ("stara"),} \\ \text{reprezentacja } U \\ \text{dyskretna.} \end{cases}$$

$$\{ |v_\alpha\rangle \} = \begin{cases} \text{druga ("nowa"),} \\ \text{reprezentacja } V \\ \text{ciągła.} \end{cases}$$

$$(29.26)$$

Z założenia obie reprezentacje odpowiadają bazom ortonormalnym i zupełnym. Dla pierwszej z nich "starej",

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn}, \qquad \sum_n | u_n \rangle \langle u_n | = \hat{\mathbf{1}}, \qquad (29.27)$$

i dla drugiej "nowej"

$$\langle v_{\alpha} | v_{\beta} \rangle = \delta(\alpha - \beta), \qquad \int d\alpha | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} | = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (29.28)

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ możemy rozłożyć w każdej z baz

$$|\psi\rangle = \sum_{n} |u_{n}\rangle\langle u_{n}|\psi\rangle = \sum_{n} c_{n}|u_{n}\rangle, \text{ gdzie } c_{n} = \langle u_{n}|\psi\rangle$$
(29.29a)

$$|\psi\rangle = \int d\alpha |v_{\alpha}\rangle \langle v_{\alpha} |\psi\rangle = \int d\alpha |v_{\alpha}\rangle C(\alpha), \qquad (29.29b)$$

gdzie $C(\alpha) = \langle v_{\alpha} | \psi \rangle$. Oczywiście wektory jednej z baz można zapisać w drugiej

$$|v_{\alpha}\rangle = \sum_{n} |u_{n}\rangle \langle u_{n} | v_{\alpha} \rangle, \qquad (29.30a)$$

$$|u_n\rangle = \int d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha | u_n\rangle.$$
(29.30b)

Iloczyny skalarne występujące w powyższych związkach możemy uważać za macierze

$$\langle u_n | v_\alpha \rangle = T_{n\alpha}, \tag{29.31a}$$

$$\langle v_{\alpha} | u_n \rangle = S_{\alpha n}.$$
 (29.31b)

Korzystając z własności iloczynu skalarnego

$$S_{\alpha n} = \langle v_{\alpha} | u_n \rangle = \langle u_n | v_{\alpha} \rangle^* = T_{n\alpha}^* = (T^{\dagger})_{\alpha n}.$$
(29.32)

Możemy także rozważyć "odwrotne" relacje

$$T_{n\alpha} = \langle u_n | v_\alpha \rangle = \langle v_\alpha | u_n \rangle^* = S_{n\alpha}^* = (S^{\dagger})_{\alpha n}.$$
(29.33)

Traktując formalnie powyższe wyniki, możemy stwierdzić, że obie macierze są wzajemnymi sprzężeniami hermitowskimi

$$S = T^{\dagger}, \qquad \text{lub} \qquad T = S^{\dagger}, \tag{29.34}$$

przy czym podkreślamy, że mówimy o macierzach, a nie o operatorach.

29.2.2 Własności transformacji

Unitarność transformacji zmiany reprezentacji

Przeanalizujmy konsekwencje ortonormalności obu baz. Dla bazy "starej", z zupełności "nowej"

$$\delta_{mn} = \langle u_m | u_n \rangle = \int d\alpha \, \langle u_m | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | u_n \rangle.$$
(29.35)

Według oznaczeń (29.31), a także z (29.32) mamy dalej

$$\delta_{mn} = \int d\alpha \ T_{m\alpha} \ S_{\alpha n} = \int d\alpha \ T_{m\alpha} \ (T^{\dagger})_{\alpha n} = (T \ T^{\dagger})_{mn}.$$
(29.36)

Stąd wnioskujemy ,że

$$T T^{\dagger} = \hat{\mathbf{1}} = S^{\dagger} S. \tag{29.37}$$

Analogicznie z normowania bazy "nowej" wynika

$$\delta(\alpha - \beta) = \langle v_{\alpha} | v_{\beta} \rangle = \sum_{n} \langle v_{\alpha} | u_{n} \rangle \langle u_{n} | v_{\alpha} \rangle = \sum_{n} S_{\alpha n} T_{n\beta}$$
$$= \sum_{n} S_{\alpha n} S_{\beta n}^{*} = \sum_{n} S_{\alpha n} (S^{\dagger})_{n\beta} = (S S^{\dagger})_{\alpha\beta}.$$
(29.38)

A zatem mamy relację analogiczną do (29.37), a mianowicie

$$S S^{\dagger} = \hat{\mathbf{1}} = T^{\dagger} T. \tag{29.39}$$

Uzyskane związki (29.34), (29.37) oraz (29.39) pozwalają więc wnioskować, że

macierze S, T są unitarne.

S.Kryszewski

(29.40)

Zmiana (transformacja) składowych keta

W obu bazach wyrażamy wektor $|\psi\rangle$ (jeden i ten sam) za pomocą wzorów (29.29). Szukamy związków pomiędzy współczynnikami c_n w "starej", a $C(\alpha)$ w "nowej" bazie. Z zupełności bazy starej mamy

$$C(\alpha) = \langle v_{\alpha} | \psi \rangle = \sum_{n} \langle v_{\alpha} | u_{n} \rangle \langle u_{n} | \psi \rangle = \sum_{n} S_{\alpha n} c_{n}, \qquad (29.41)$$

lub na odwrót

$$c_n = \langle u_n | \psi \rangle = \int d\alpha \langle u_n | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \psi \rangle = \int d\alpha T_{n\alpha} C(\alpha)$$
(29.42)

Nietrudno sprawdzić wewnętrzną spójność przekształceń. Na przykład, do (29.42) podstawiamy (29.41). Stosując po drodze (29.32) otrzymujemy

$$c_{n} = \int d\alpha \ T_{n\alpha} \left(\sum_{m} S_{\alpha m} c_{m} \right) = \sum_{m} \left(\int d\alpha \ T_{n\alpha} \ S_{\alpha m} \right) \ c_{m}$$
$$= \sum_{m} \left[\int d\alpha \ T_{n\alpha} \ \left(T^{\dagger} \right)_{\alpha m} \right] \ c_{m}$$
$$= \sum_{m} \left[\ T \ T^{\dagger} \right]_{nm} \ c_{m} = \sum_{m} \delta_{nm} \ c_{m} = c_{n},$$
(29.43)

co wynika z unitarności macierzy T.

Transformacja składowych bra

Zależność pomiędzy ketami i bra jest antyliniowa. Tak więc ketowi o rozkładzie (29.29a) w starej bazie odpowiada bra $\langle \psi | = \sum_n c_n^* \langle u_n |$. Wobec tego

$$\langle \psi | = \sum_{n} \langle u_{n} | \psi \rangle^{*} \langle u_{n} |$$

$$= \sum_{n} \langle \psi | u_{n} \rangle \langle u_{n} |$$

$$= \sum_{n} \int d\alpha \langle \psi | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} | u_{n} \rangle \langle u_{n} |$$

$$= \int d\alpha \langle \psi | v_{\alpha} \rangle \langle v_{\alpha} |$$

$$= \int d\alpha C^{*}(\alpha) \langle v_{\alpha} |,$$

$$(29.44)$$

co stanowi poprawne przedstawienie bra w nowej bazie (w reprezentacji V). Współczynniki rozkładów związane są relacją

$$C^{*}(\alpha) = \langle \phi | v_{\alpha} \rangle = \sum_{n} \langle \psi | u_{n} \rangle \langle u_{n} | v_{\alpha} \rangle = \sum_{n} c_{n}^{*} T_{n\alpha}, \qquad (29.45)$$

gdzie w ostatnim kroku wykorzystaliśmy (29.31a). Ponieważ $T_{n\alpha} = (S^{\dagger})_{n\alpha}$ więc

$$C^*(\alpha) = \sum_n c_n^* (S^{\dagger})_{n\alpha},$$
 (29.46)

co jest po prostu relacją sprzężoną do (29.41) i czego należało oczekiwać. Łatwo jest odwrócić powyższe wyrażenie, otrzymamy wtedy

$$c_n^* = \int \alpha \ C^*(\alpha)(T^{\dagger})_{\alpha n} = \int \alpha \ C^*(\alpha)S_{n\alpha}, \qquad (29.47)$$

co z kolei jest sprzężeniem (29.42).

Zachowanie iloczynu skalarnego

Jak wiemy, macierze unitarne zachowują iloczyn skalarny (pozostawiają bez zmian jego wartość). Sprawdzimy, że tak jest rzeczywiście. W starej bazie dla dwóch wektorów $|\psi\rangle$ i $|\varphi\rangle$ iloczyn skalarny wyraża się

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{n} b_n^* c_n, \qquad (29.48)$$

gdzie $b_n = \langle u_n | \varphi \rangle$, zaś $c_n = \langle u_n | \psi \rangle$. Przechodząc do nowej bazy, stare współczynniki wyrażamy przez nowe. Robimy to za pomocą formuły (29.42)

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{n} \left(\int d\alpha \ T_{n\alpha} B(\alpha) \right)^* \int d\beta \ T_{n\beta} C(\beta)$$
 (29.49)

gdzie teraz $B(\alpha) = \langle v_{\alpha} | \varphi \rangle$ oraz $C(\beta) = \langle v_{\beta} | \psi \rangle$. Dalej otrzymujemy

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha \int d\beta \sum_{n} B^{*}(\alpha) C(\beta) T_{n\alpha} T_{n\beta}$$

$$= \int d\alpha \int d\beta \sum_{n} B^{*}(\alpha) C(\beta) (T^{\dagger})_{\alpha n} T_{n\beta}$$

$$= \int d\alpha \int d\beta B^{*}(\alpha) C(\beta) \delta(\alpha - \beta),$$
(29.50)

na mocy unitarności macierzy T. Wykonując pozostałe całkowanie mamy

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha \ B^*(\alpha) \ C(\alpha) = \int d\alpha \langle \varphi | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \psi \rangle, \qquad (29.51)$$

gdzie na mocy zupełności reprezentacji V stwierdzamy, że wynik jest poprawny. A więc ten sam iloczyn skalarny możemy obliczać w dowolnej bazie (reprezentacji). Innymi słowy zmiana reprezentacji za pomocą macierzy unitarnych nie zmienia iloczynu skalarnego.

Oczywiście automatycznie wnioskujemy, że norma wektora także nie ulega zmianie przy przechodzeniu od jednej reprezentacji do drugiej.

Zmiana (transformacja) elementów macierzowych

Niech A będzie operatorem odpowiadającym pewnej wielkości fizycznej. Elementy macierzowe tego operatora możemy oczywiście obliczać w obu bazach (reprezentacjach)

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle \qquad \text{lub} \qquad A_{\alpha\beta} = \langle v_\alpha | \hat{A} | v_\beta \rangle.$$
(29.52)

Sposób indeksowania informuje nas w której bazie prowadzimy obliczenia. Szukamy związków między tymi elementami macierzowymi. Chcemy wyrazić element w nowej bazie przez (skądinąd znany) element w starej bazie. Korzystając dwukrotnie z warunku zupełności starej bazy dostajemy

$$A_{\alpha\beta} = \langle v_{\alpha} | \hat{A} | v_{\beta} \rangle = \sum_{m} \sum_{n} \langle v_{\alpha} | u_{m} \rangle \langle u_{m} | \hat{A} | u_{n} \rangle \langle u_{n} | v_{\beta} \rangle$$

$$= \sum_{m} \sum_{n} S_{\alpha m} A_{mn} T_{n\beta} = \sum_{m} \sum_{n} S_{\alpha m} A_{mn} (S^{\dagger})_{n\beta}.$$
 (29.53)

Formalnie rzecz biorąc napiszemy

$$A_{\alpha\beta} = \left(S A_{[U]} S^{\dagger}\right)_{\alpha\beta}, \qquad (29.54)$$

gdzie iloczyn po prawej rozumiemy jako iloczyn macierzy. Ponadto dolny wskaźnik przy operatorze A po prawej wskazuje, że bierzemy tam jego elementy macierzowe w reprezentacji U. Wzór (29.54) wskazuje więc jak przejść do reprezentacji V jeśli znany elementy macierzowe w reprezentacji U i znamy macierz przejścia.

Możemy znaleźć także przejście odwrotne. Element macierzowy w reprezentacji U "starej", wyrazimy jako

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle = \int d\alpha \int d\beta \langle u_m | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \hat{A} | v_\beta \rangle \langle v_\beta | u_n \rangle$$

$$= \int d\alpha \int d\beta \ S^*_{\alpha m} A_{\alpha \beta} S_{\beta n} = \int d\alpha \int d\beta \ (S^{\dagger})_{m\alpha} A_{\alpha \beta} S_{\beta n}$$

$$= \left(S^{\dagger} A_{[V]} S \right)_{mn}, \qquad (29.55)$$

gdzie znów ostatni iloczyn na sens iloczynu macierzowego, zaś operator A bierzemy w reprezentacji V.

29.2.3 Uwagi końcowe

Niech bazę $\{|u_n\rangle\}$ (reprezentację U) generują wektory własne pewnej obserwabli B:

$$\hat{B}|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle, \tag{29.56}$$

(dla prostoty bez degeneracji). Rozwiązanie tego zagadnienia w reprezentacji V odpowiada znalezieniu $\langle v_{\alpha} | u_n \rangle$, traktowanych dla każdego, kolejnego n jako funkcje parametru α . Ze względu na równość (29.31b) rozwiązanie sprowadza się do znalezienia elementów macierzy przejścia $S_{\alpha n}$. Na mocy (29.55), dla operatora \hat{B} mamy

$$\langle u_m | \hat{B} | u_n \rangle = b_n \delta_{mn} = \int d\alpha \int d\beta \; (S^{\dagger})_{m\alpha} A_{\alpha\beta} S_{\beta n}.$$
 (29.57)

A więc rozwiązanie zagadnienia własnego dla \hat{B} w reprezentacji V jest równoważne znalezieniu macierzy $S_{\alpha n} = \langle v_{\alpha} | u_n \rangle$, która diagonalizuje macierz $B_{\alpha\beta} = \langle v_{\alpha} | \hat{B} | v_{\beta} \rangle$ – macierz operatora \hat{B} w reprezentacji V. Innymi słowy, funkcje falowe $\langle v_{\alpha} | u_n \rangle$ – funkcje własne operatora \hat{B} w reprezentacji V diagonalizują (zgodnie z (29.57)) macierz tego operatora zbudowaną w reprezentacji V.

Uwaga. Macierz *S* o elementach $S_{\alpha n} = \langle v_{\alpha} | u_n \rangle$ nie przedstawia żadnego operatora. Macierz reprezentująca operator dana jest w jednej wybranej bazie, na przykład $B_{mn} = \langle u_m | \hat{B} | u_n \rangle$, natomiast macierz *S* zależy od obu baz (reprezentacji) jednocześnie. W naszych rozważaniach macierz tę świadomie przyjęliśmy "niekwadratową" (jeden indeks dyskretny, drugi ciągły, tworzą zbiory różnej mocy). Ilustruje to dobitnie fakt, że choć mówimy o macierzach, to macierze te nie odpowiadają jakiemuś operatorowi.

W pewnych przypadkach szczególnych może się zdarzyć, że obie bazy (reprezentacje) są równoliczne. Metody przechodzenia od jednej do drugiej nie ulegają istotnym zmianom, kluczową rolę znów odgrywa ortonormalność i zupełność obu baz.

Rozdział 30

(U.9) Reprezentacje położeniowa i pędowa

30.1 Operator pędu w reprezentacji położeniowej. Twierdzenie pomocnicze

Analizując w głównej części wykładu operator pędu pokazaliśmy, że w reprezentacji położeniowej jego działanie na funkcje falowe sprowadza się do różniczkowania, to jest

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | P_k | \psi \rangle = P_k^{(r)} \psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{\mathbf{r}}), \qquad k = 1, 2, 3.$$
 (30.1)

W trakcie wyprowadzenia tej formuły korzystaliśmy z twierdzenia matematycznego (z teorii dystrybucji), którego dowód naszkicujemy poniżej.

Twierdzenie 30.1 Delta funkcja Diraca ma następującą własność

$$\delta_{jk}\delta(\vec{\mathbf{r}}) = -x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{\mathbf{r}}). \tag{30.2}$$

Dowód. Ścisły dowód wymaga odwołań do teorii dystrybucji, dlatego przeprowadzimy tutaj tylko intuicyjne uzasadnienie tezy. Niech $f(\vec{\mathbf{r}})$ będzie funkcją o zwartym nośniku. Wówczas możemy napisać całkę po wielkiej objętości

$$I(V) = \int_{V} d^{3}r \ f(\vec{\mathbf{r}}) \ x_{j} \ \frac{\partial}{\partial x_{k}} \ \delta(\vec{\mathbf{r}})$$

$$= \int_{\partial V} dS_{k} \ f(\vec{\mathbf{r}}) \ x_{j} \ \delta(\vec{\mathbf{r}}) - \int_{V} d^{3}r \ \frac{\partial}{\partial x_{k}} (x_{j} \ f(\vec{\mathbf{r}})) \delta(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (30.3)$$

przy czym druga równość wynika z całkowania przez części. Ponieważ możemy tak dobrać objętość całkowania, aby nośnik funkcji $f(\vec{\mathbf{r}})$ leżał całkowicie w jej wnętrzu, więc możemy uznać, że człon brzegowy w powyższej całce znika. Tym samym mamy

$$I(V) = -\int_{V} d^{3}r \left[\frac{\partial x_{j}}{\partial x_{k}} f(\vec{\mathbf{r}}) + x_{j} \frac{\partial f(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x_{k}} \right] \delta(\vec{\mathbf{r}}),$$

$$= -\delta_{jk} \int_{V} d^{3}r f(\vec{\mathbf{r}}) \delta(\vec{\mathbf{r}}) - \int_{V} d^{3}r x_{j} \frac{\partial f(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x_{k}} \delta(\vec{\mathbf{r}})$$
(30.4)

Ponieważ druga całka znika (x_i w zerze daje zero), więc uzyskujemy

$$I(V) = -\delta_{jk} \int_{V} d^{3}r \ f(\vec{\mathbf{r}}) \ \delta(\vec{\mathbf{r}}).$$
(30.5)

Porównując prawe strony pierwszej równości (30.3) i ostatniej, otrzymujemy

$$\int_{V} d^{3}r \ f(\vec{\mathbf{r}}) \left[x_{j} \ \frac{\partial}{\partial x_{k}} \ \delta(\vec{\mathbf{r}}) \right] = \int_{V} d^{3}r \ f(\vec{\mathbf{r}}) \left(-\delta_{jk} \ \delta(\vec{\mathbf{r}}) \right).$$
(30.6)

Stąd, wobec dowolności funkcji $f(\vec{\mathbf{r}})$ wynika teza.

30.2 Funkcje falowe oscylatora harmonicznego w reprezentacji pędowej

W głównej części wykładu badaliśmy jednowymiarowy kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny, którego hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2, \qquad (30.7)$$

gdzie druga równości przedstawia hamiltonian oscylatora w reprezentacji położeniowej. Szukaliśmy funkcji własnych tego hamiltonianu (rozwiązywaliśmy stacjonarne równanie Schrödingera. Wyprowadzone zostały funkcje falowe

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right),\tag{30.8}$$

odpowiadające energiom $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$, gdzie $n = 0, 1, 2, \ldots$ Posługując się formalną terminologią stwierdzamy, że uzyskane funkcje $\psi_n(x)$ są (jednowymiarowymi) funkcjami własnymi energii (hamiltonianu) w reprezentacji położeniowej. Wobec tego możemy formalnie napisać

 $\psi_n(x) = \langle x | n \rangle, \qquad n = 0, 1, 2, 3, \dots,$ (30.9)

gdzie stany $|n\rangle$ nazwiemy teraz stanami własnymi energii (hamiltonianu) oscylatora.

Z drugiej strony, hamiltonian oscylatora zapisany w reprezentacji pędowej będzie następujący

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dp^2}, \qquad (30.10)$$

co wynika z przedstawienia operatorów pędu i położenia w reprezentacji pędowej (patrz relacje (9.37) i (9.38)). Zagadnienia własne dla hamiltonianów (30.7) – w reprezentacji położeniowej i dla (30.10) – w reprezentacji pędowej, stanowią więc formalnie identyczne równania różniczkowe (różniące się jedynie stałymi współczynnikami). Możemy więc oczekiwać, że funkcje własne energii w reprezentacji pędowej $\tilde{\psi}_n(p) = \langle p \mid n \rangle$ różnić się będą od funkcji $\psi_n(x) = \langle x \mid n \rangle$ jedynie współczynnikami.

Sprawdzimy teraz, że istotnie tak jest. Można rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera dla hamiltonianu (30.10), co oczywiście będzie przebiegać bardzo podobnie jak w przypadku reprezentacji położeniowej. Można też pójść inną drogą korzystając ze związków fourierowskich pomiędzy reprezentacjami połozeniową i pędową. Dysponując (jednowymiarowymi) funkcjami falowymi (30.8) w reprezentacji położeniowej przechodzimy w standardowy sposób do reprezentacji pędowej. Oczywiście reprezentacja pędowa będzie też jednowymiarowa i odpowiednia funkcja falowa to

$$\tilde{\psi}_n(p) = \langle p | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p | x \rangle \langle x | n \rangle, \qquad (30.11)$$

gdzie korzystamy z zupełności reprezentacji położeniowej. Funkcja $\langle p | x \rangle = \langle x | p \rangle^*$ jest (sprzężoną) jednowymiarową funkcją własną pędu w reprezentacji położeniowej, o postaci

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right).$$
 (30.12)

wynikającej w oczywisty sposób z jej trójwymiarowego odpowiednika danego w (9.55). Wobec tego obliczenie funkcji falowej oscylatora w reprezentacji pędowej sprowadza się do obliczenia całki

$$\tilde{\psi}_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \, p \, x\right) \, \psi_n(x), \qquad (30.13)$$

a więc do obliczenia transformaty Fouriera funkcji falowej $\psi_n(x)$ danej w reprezentacji położeniowej. Podstawiamy więc $\psi_n(x)$ i jednocześnie dokonujemy zamiany zmiennej całkowania $y = x \sqrt{m\omega/\hbar}$. Po uporządkowaniu współczynników liczbowych przed całką, otrzymujemy

$$\tilde{\psi}_{n}(p) = \left(\frac{1}{4\pi^{3}m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n} n!}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{ipy}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}y^{2}\right) H_{n}(y) \\
= \left(\frac{1}{4\pi^{3}m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n} n!}} J_{n}\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right),$$
(30.14)

gdzie $J_n(q)$, przy oznaczeniu $q = p/\sqrt{m\omega\hbar}$ jest całką

$$J_n(q) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-iqy} \ e^{-y^2/2} H_n(y). \tag{30.15}$$

Musimy obliczyć całkę $J_n(q)$. W tym celu skorzystamy z funkcji tworzącej wielomianów Hermite'a, dla której zbudujemy całkę pomocniczą

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-iqy} \ e^{-y^2/2} \ exp\left(-s^2 + 2sy\right)$$
(30.16a)
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-iqy} \ e^{-y^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \ H_n(y)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-iqy} \ e^{-y^2/2} \ H_n(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \ J_n(q).$$
(30.16b)

Obliczywszy całkę J rozwiniemy ją w szereg względem parametru s i odczytamy wartości całek $J_n(q)$. Rezultaty wykorzystamy w (30.14), tym samym otrzymując funkcje falowe $\tilde{\psi}_n(p)$ w reprezentacji pędowej.

Oznaczamy $\gamma = (2s - iq)$ i przystępujemy więc do obliczeń całki pomocniczej J:

$$J = e^{-s^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \, \exp\left[-\frac{1}{2}y^2 + \gamma \, y\right].$$
(30.17)

Trójmian kwadratowy w wykładniku pod całką sprowadzamy do postaci kanonicznej

$$J = \exp\left(-s^{2} + \frac{1}{2}\gamma^{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dy \, \exp\left[-\frac{1}{2}(y-\gamma)^{2}\right].$$
(30.18)

Pozostała całka jest już prosta

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \, \exp\left[-\frac{1}{2}(y-\gamma)^2\right] = \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \exp\left[-\frac{1}{2}z^2\right] = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{1}{2}}} = \sqrt{2\pi}.$$
(30.19)

Ostatnią całkę wzięliśmy z tablic całek oznaczonych. A zatem pomocnicza całka ${\cal J}$ wynosi

$$J = \sqrt{2\pi} \exp\left(-s^2 + \frac{1}{2}\gamma^2\right).$$
 (30.20)

Całkę tę trzeba rozwinąć względem parametru s. Podstawiając oznaczenie γ dostajemy

$$J = \sqrt{2\pi} \exp\left[-s^{2} + \frac{1}{2}(2s - iq)^{2}\right]$$

= $\sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}q^{2}\right) \exp\left(s^{2} - 2iqs\right)$
= $\sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}q^{2}\right) \exp\left[-(-is)^{2} + 2q(-is)\right]$
= $\sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}q^{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-is)^{n}}{n!} H_{n}(q),$ (30.21)

gdzie ponownie wykorzystaliśmy funkcję tworzącą wielomianów Hermite'a, choć w tym wypadku dla czysto urojonego parametru. Zestawiając rozwinięcia (30.16b) i (30.21) odczytujemy całki $J_n(q)$

$$J_n(q) = \sqrt{2\pi} \exp\left(-\frac{1}{2}q^2\right) \ (-i)^n \ H_n(q). \tag{30.22}$$

Całkę $J_n(q)$ niezbędną do obliczenia funkcji falowej w reprezentacji pędowej (30.14) już więc mamy. Podstawiamy ją, wracamy do oznaczenia $q = p/\sqrt{m\omega\hbar}$ i otrzymujemy

$$\tilde{\psi}_{n}(p) = \left(\frac{1}{4\pi^{3}m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{2^{n} n!}} \times \exp\left(-\frac{p^{2}}{2m\omega\hbar}\right) (-i)^{n} H_{n}\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right).$$
(30.23)

Porządkując, stwierdzamy, że funkcje własne hamiltonianu (energii) oscylatora harmonicznego, wyrażone w reprezentacji pędowej są postaci

$$\tilde{\psi}_{n}(p) = \left(\frac{1}{i}\right)^{n} \left(\frac{1}{\pi m \omega \hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n} n!}} \times \exp\left(-\frac{p^{2}}{2m \omega \hbar}\right) H_{n}\left(\frac{p}{\sqrt{m \omega \hbar}}\right), \qquad (30.24)$$

Funkcja falowa $\tilde{\psi}_n(p)$ jest transformatą Fouriera funkcji $\psi_n(x)$. Oczywiście zachodzi także relacja odwrotna. Przejście od $\tilde{\psi}_n(p)$ do $\psi_n(x)$ można oczywiście wykonać posługując się taką samą techniką obliczeniową.

Warto w tym miejscu zauważyć

Rozdział 31

(U.10) Ewolucja układów kwantowych w czasie

31.1 Równanie Schrödingera i operator ewolucji

31.1.1 Podstawowe definicje

Gdy układ kwantowy nie jest zaburzany pomiarami, to jego ewolucją rządzi równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$
(31.1)

przy czym hamiltonian może być zależny od czasu lub nie. Formalnie rzecz biorąc do rozwiązania równania (31.1) potrzebujemy stanu (warunku początkowego).

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle. \tag{31.2}$$

Możemy więc próbować całkować (rozwiązywać) równanie Schrödingera. Rozwiązania, spełniającego warunek początkowy możemy szukać w postaci

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t,t_0)|\psi_0\rangle, \qquad (31.3)$$

gdzie $\mathbf{U}(t, t_0)$ jest pewnym operatorem. Możemy powiedzieć, że jeśli potrafimy znaleźć jawną postać tego operatora, to automatycznie znamy rozwiązania równania Schrödingera. Niestety jednak zdarza się to bardzo rzadko, tylko w kilku dość szczególnych wypadkach.

Relacja (31.3) i do tej pory ustalone własności równania Schrödingera pozwalają na wysnucie szeregu wniosków dotyczących operatora $\mathbf{U}(t, t_0)$. Operator ten przekształca ket początkowy w ket odpowiadający innej (zwykle późniejszej, choć niekoniecznie) chwili czasu, dlatego też operator ten nazwiemy operatorem ewolucji (w czasie).

31.1.2 Własności operatora ewolucji

Zbierzemy najważniejsze i ogólne własności operatora ewolucji. Podkreślamy, że przynajmniej na razie niczego (poza istnieniem) nie zakładamy o hamiltonianie układu fizycznego.

• Z relacji (31.3) w oczywisty sposób wynika warunek początkowy

$$\mathbf{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}.$$
(31.4)

• Z równania Schrödingera i definicji (31.3) wynika równanie ewolucji dla operatora $\mathbf{U}(t, t_0)$. A mianowicie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\mathbf{U}(t,t_0) | \psi(t_0) \rangle \right] = \hat{H} \mathbf{U}(t,t_0) | \psi(t_0) \rangle.$$
(31.5)

Stan początkowy nie zależy od czasu t, więc

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t,t_0)}{\partial t} | \psi(t_0) \rangle = \hat{H} \mathbf{U}(t,t_0) | \psi(t_0) \rangle, \qquad (31.6)$$

i wobec dowolności keta $|\psi(t_0)\rangle$ mamy

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t,t_0)}{\partial t} = \hat{H} \mathbf{U}(t,t_0).$$
(31.7)

Dla porządku, zauważmy, że z powyższego równania (przez zwykłe reguły sprzęgania operatorów) wynika równanie sprzężone

$$-i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}^{\dagger}(t,t_0)}{\partial t} = \mathbf{U}^{\dagger}(t,t_0)\hat{H}, \qquad (31.8)$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że hamiltonian jest obserwablą, a więc jest operatorem hermitowskim $\hat{H} = \hat{H}^{\dagger}$. Zwróćmy uwagę, że w obu powyższych równaniach nie ma znaczenia, czy hamiltonian jest, czy też nie jest zależny jawnie od czasu.

• Równanie Schrödingera zachowuje normę stanu kwantowo-mechanicznego. Wobec tego operator $\mathbf{U}(t, t_0)$ musi być unitarny

$$\|\psi(t)\|^2 = 1 = const. \qquad \Longrightarrow \qquad \mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \hat{\mathbf{1}}. \tag{31.9}$$

• Omówimy tu tzw. własność grupową operatora ewolucji. Rozważmy trzy momenty czasu (dla ustalenia uwagi uporządkowane wzrastająco) $t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2$. Wobec tego w naturalny sposób możemy napisać

$$|\psi(t_2) = \mathbf{U}(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle = \mathbf{U}(t_2, t_1)\mathbf{U}(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$
(31.10)

Z drugiej strony, chwila pośrednia t_1 jest nieistotna, więc bezpośrednio mamy

$$|\psi(t_2)\rangle = \mathbf{U}(t_2, t_0)|\psi(t_0)\rangle.$$
 (31.11)

Porównując więc prawe strony obu ostatnich wyrażeń, wobec dowolności keta początkowego, dostajemy

$$\mathbf{U}(t_2, t_0) = \mathbf{U}(t_2, t_1) \mathbf{U}(t_1, t_0). \tag{31.12}$$

Właśnie ta (dość oczywista intuicyjnie) reguła nazywana jest własnością grupową: złożenie dwóch operatorów ewolucji jest nadal operatorem ewolucji. W naszym uproszczonym wyprowadzeniu przyjęliśmy uporządkowanie chwil czasu. Bardziej subtelna analiza, doprowadzi do wniosku, że uporządkowanie to nie ma znaczenia. Czasy t_0 , t_1 , t_2 występujące w (31.12) mogą być dowolne.

• Zbadajmy pewną konsekwencję własności grupowej operatorów ewolucji. Połóżmy w niej $t_2 = t_0$, zatem

$$\mathbf{U}(t_0, t_0) = \mathbf{U}(t_0, t_1) \, \mathbf{U}(t_1, t_0). \tag{31.13}$$

Ale z warunku początkowego (31.4) wynika dalej

$$\hat{\mathbf{1}} = \mathbf{U}(t_0, t_1) \mathbf{U}(t_1, t_0), \tag{31.14}$$

czyli więc mamy kolejną własność

$$\mathbf{U}^{-1}(t_1, t_0) = \mathbf{U}(t_0, t_1), = \mathbf{U}^{\dagger}(t_1, t_0), \qquad (31.15)$$

przy czym druga równość wynika z unitarności (31.9).

Powyższe własności operatora ewolucji nie zależą od postaci hamiltonianu rozważanego układu fizycznego.

31.1.3 Postać operatora ewolucji

$\boldsymbol{\mathsf{U}}(t,t_0)$ dla \hat{H} niezależnego od czasu

Gdy hamiltonian nie zależy jawnie od czasu, wówczas równanie (31.7) można formalnie scałkować. Biorąc pod uwagę warunek początkowy (31.4) od razu mamy

$$\mathbf{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)\right).$$
(31.16)

Różniczkując po czasie łatwo sprawdzamy, że równanie (31.7) rzeczywiście jest spełnione. Warunek początkowy (31.4) wynika oczywiście z własności operatorowej funkcji wykładniczej. Łatwo jest też sprawdzić, że operator ewolucji dany w (31.16) posiada wszystkie omówione własności. Co więcej, skoro **U** jest funkcją (niezależnego od czasu) hamiltonianu, to musi z nim komutować, a więc w tym przypadku mamy

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0, \qquad \Longrightarrow \qquad \left[\mathbf{U}(t, t_0), \, \hat{H} \, \right] = 0. \tag{31.17}$$

Hamiltonian zależny od czasu

Gdy hamiltonian jest jawnie zależny od czasu sytuacja jest trudniejsza. Omówione wyżej własności operatora ewolucji pozostają w mocy. Równanie ruchu (31.7)

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t,t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t) \mathbf{U}(t,t_0).$$
(31.18)

także pozostaje słuszne (zaznaczyliśmy zależność $\hat{H} = \hat{H}(t)$), ale nie daje się łatwo scałkować. Problem polega na tym, że gdyby potraktować powyższe równanie klasycznie (to znaczy jako równanie dla funkcji, a nie dla operatorów), to możnaby napisać

(dla funkcji)
$$\mathbf{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t dt' \ \hat{H}(t')\right).$$
(31.19)

Mamy tu jednak do czynienia z operatorami, nie z funkcjami. Problem polega na tym, że w wykładniku eksponenty mamy sumę (całkę) hamiltonianów, branych w kolejnych chwilach czasu, a na ogół hamiltonian brany w pewnej chwili czasu nie komutuje z hamiltonianem wziętym w innej chwili

$$[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0.$$
 (31.20)

W rezultacie nie wiadomo, jak obliczać taką funkcję wykładniczą. dlatego też piszemy

(dla operatora
$$\hat{H} = \hat{H}(t)$$
) $\mathbf{U}(t, t_0) \neq \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t dt' \, \hat{H}(t')\right).$ (31.21)

Zwróćmy jednak uwagę, że jeśli hamiltonian nie zależy od czasu, to można go wyciągnąć przed całkę i wyrażenie (31.21) sprowadza się do wzoru (31.16). Znak \neq obowiązuje tylko dla hamiltonianów jawnie zależnych od czasu.

Warto jednak wiedzieć, że istnieją odpowiednie metody matematyczne (tzw. iloczyn chronologiczny Dysona) pozwalające szukać metod rozwiązania równania (31.18). Można też próbować je rozwiązywać metodami iteracyjnymi, co okazuje się pożyteczne w tzw. rachunku zaburzeń z czasem. Nie licząc tego ostatniego zagadnienia, będziemy praktycznie zawsze badać układy fizyczne, których hamiltonian nie zależy jawnie od czasu.

31.2 Obraz Schrödingera

Obraz Schrödingera, mówiąc najprościej, to taki sposób sformułowania mechaniki kwantowej, którym posługiwaliśmy się do tej pory (nie wiedząc, że się on tak nazywa). Ponieważ mamy jeszcze inne obrazy, trzeba uściślić pojęcia.

Zasadnicza idea obrazu Schrödingera polega na tym, że wektor stanu ewoluuje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera (31.1). Mówiąc obrazowo, wektor $|\psi(t)\rangle$ wraz z upływem czasu "jeździ" po przestrzeni \mathcal{H} . Obserwable, jak np. składowe położenia \hat{X}_j , czy pędu \hat{P}_j są od czasu niezależne – stacjonarne. Ich stany własne $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ lub $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ tworzą w \mathcal{H} bazy, które także są stacjonarne. Rzuty wektora $|\psi(t)\rangle$ na stany bazy, a więc liczby $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi(t) \rangle$ lub $\langle \vec{\mathbf{p}} | \psi(t) \rangle$ (dla określonych $\vec{\mathbf{r}}$ lub $\vec{\mathbf{p}}$) zależą od czasu. Z drugiej strony, liczby te są "współrzędnymi" wektora $|\psi(t)\rangle$ w jednej lub drugiej bazie.

Widzimy tu analogię ze zwykłą trójwymiarową geometrią, w której wektor położenia $\vec{\mathbf{r}}(t)$ zmienia się w czasie. Wektory pewnej wybranej bazy ($\vec{\mathbf{e}}_x, \vec{\mathbf{e}}_y, \vec{\mathbf{e}}_z$) są ustalone i tworzą niezależny od czasu układ współrzędnych. Składowe wektora położenia, obliczane w tej bazie, są oczywiście funkcjami czasu. W analogii tej ewolucja wektora położenia kojarzy się z ewolucją wektora stanu, zaś jednostkowe (stacjonarne) wektory bazy z bazą w przestrzeni \mathcal{H} generowaną przez wektory własne takiej czy innej obserwabli.

Obraz Schrödingera jest to więc takie sformułowanie mechaniki kwantowej, w którym $|\psi(t)\rangle$ ewoluuje w czasie, zaś obserwable wyznaczające bazę są stacjonarne (a zatem i odpowiednia baza jest stacjonarna). Dynamika układu kryje się w dynamice wektora stanu, określonej przez równanie Schrödingera. Można też powiedzieć inaczej (zgodnie z (31.3)), że operator ewolucji $\mathbf{U}(t, t_0)$ określa zmienność wektora stanu w czasie.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że zależność od czasu dla wartości oczekiwanej pewnej wielkości fizycznej

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle, \qquad (31.22)$$

pochodzi przede wszystkim od zależności $|\psi(t)\rangle$ od czasu. Mówimy "przede wszystkim", ponieważ można sobie wyobrazić obserwable, które od czasu zależą. Jest to jednak sytuacja zwykle związana z oddziaływaniami (pochodzącymi z zewnątrz). Jeśli obserwabla \hat{A} jest konstruowana dla układu nieoddziałującego za pomocą zasady odpowiedniości, to \hat{A} (praktycznie zawsze) będzie operatorem od czasu niezależnym. Zastrzeżenia wynikają stąd, że można zawsze próbować wymyślać nietypowe sytuacje, będące swego rodzaju wyjątkami.

31.3 Obraz Heisenberga

W obrazie Schrödingera wektory bazy (wektory własne obserwabli) są stacjonarne – nie ulegają zmianom w czasie. Stan układu dany ketem $|\psi(t)\rangle$ ewoluuje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera. Można podejść do tego zagadnienia odwrotnie. Wektory bazy zmieniają się wraz z upływem czasu, zaś wektor opisujący stan układu pozostaje stały. Podejście takie musi być równoważne obrazowi Schrödingera i nazywa się obrazem Heisenberga. Jasne jest, że operatory stacjonarne w obrazie Schrödingera będą zależne od czasu w obrazie Heisenberga. Musi tak być, aby oba obrazy były rzeczywiście równoważne.

31.3.1 Wektor stanu w obrazie Heisenberga

Przyjmujemy, że w chwili początkowej t_0 oba obrazy się pokrywają, w tym sensie, że wektory stanu są w tej chwili sobie równe

$$|\psi_S(t_0)\rangle = |\psi_H(t_0)\rangle. \tag{31.23}$$

Wektor stanu w obrazie Schrödingera ewoluuje według prawa (31.3), gdzie stan początkowy możemy zastąpić przez $|\psi_H(t_0)\rangle$, to jest

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}(t,t_0)|\psi_H(t_0)\rangle.$$
(31.24)

Równanie to można zapisać inaczej

$$|\psi_H(t)\rangle = \mathbf{U}^{-1}(t,t_0)|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}^{\dagger}(t,t_0)|\psi_S(t)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle$$

= $|\psi_H(t_0)\rangle = |const.\rangle,$ (31.25)

i przyjąć je za definicję wektora stanu w obrazie Heisenberga. A zatem mamy $|\psi_H(t)\rangle = |\psi_H(t_0)\rangle$ – wektor stanu jest stały, podczas gdy w obrazie Schrödingera $|\psi_S(t)\rangle$ podlega zmianom (ewolucji) zgodnej z równaniem Schrödingera. Ze względu na warunek $\mathbf{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}$ wektory stanu w obu obrazach pokrywają się w chwili początkowej, co ewidentnie wynika z definicji (31.25).

31.3.2 Operatory w obrazie Heisenberga

Jeżeli pewnej wielkości fizycznej w obrazie Schrödingera odpowiada obserwabla (operator hermitowski) \hat{A}_S , to w obrazie Heisenberga wielkości tej odpowiada operator

$$\hat{A}_{H}(t) = \mathbf{U}^{\dagger}(t, t_{0}) \,\hat{A}_{S} \,\mathbf{U}(t, t_{0}) = \mathbf{U}(t_{0}, t) \,\hat{A}_{S} \,\mathbf{U}(t, t_{0})$$
(31.26)

gdzie w drugiej równości skorzystaliśmy z własności (31.15) operatora ewolucji. Uzasadnienie relacji (31.26) jest następujące. Oba obrazy muszą dawać te same przewidywania fizyczne. Przewidywania te, to nic innego niż wartości oczekiwane obserwabli, brane w stanie, w którym znajduje się (w danej chwili) układ fizyczny. I tak, w obrazie Schrödingera mamy

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \psi_S(t) | \hat{A}_S | \psi_S(t) \rangle.$$
(31.27)

Podstawiamy relację (31.24) i dostajemy

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \psi_H(t_0) | \mathbf{U}^{\dagger}(t_0, t) \, \hat{A}_S \, \mathbf{U}(t_0, t) | \psi_H(t) \rangle.$$
(31.28)

Operator wewnątrz elementu macierzowego możemy utożsamić z operatorem w obrazie Heisenberga, w ten sposób dostajemy dokładnie relację (31.26). Wobec tego, tą samą wartość oczekiwaną możemy obliczać w obrazie Heisenberga, pisząc

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi_H(t_0) | \hat{A}_H(t_0) | \psi_H(t_0) \rangle.$$
(31.29)

Prawo transformacyjne jest konieczne po to, aby wartości oczekiwane obserwabli były identyczne w obu obrazach. Zapewnia to zarazem ich równoważność. Warto zauważyć, o czym nie wspomnieliśmy w jawny sposób, że transformacja (31.26) jest również słuszna, jeśli operator $\hat{A}_S = \hat{A}_S(t)$ zależy jawnie od czasu.

31.3.3 Ewolucja operatora w obrazie Heisenberga

Operator $\hat{A}_H(t)$ w obrazie Heisenberga jawnie zależy od czasu, na co wskazuje wzór (31.26) wiążący operatory w obu obrazach. Aby móc praktycznie pracować w obrazie Heisenberga, potrzebujemy równania ruchu dla operatorów. Jako punkt wyjścia weźmiemy relację (31.26), w której jawnie dopuścimy zależność operatora w obrazie Schrödingera $\hat{A}_S(t)$ od czasu. A więc mamy

$$\hat{A}_{H}(t) = \mathbf{U}^{\dagger}(t, t_{0}) \,\hat{A}_{S}(t) \,\mathbf{U}(t, t_{0}), \qquad (31.30)$$

co pomnożymy obustronnie przez $i\hbar$ i zróżniczkujemy po czasie (dla prostoty notacji pominiemy argumenty operatora ewolucji)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{H}(t) = i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}^{\dagger}\right] \hat{A}_{S}(t) \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \hat{A}_{S}(t) \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}\right].$$
(31.31)

Pochodne czasowe operatora ewolucji eliminujemy za pomocą równań ruchu (31.7) i (31.8) otrzymując w ten sposób

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{H}(t) = -\mathbf{U}^{\dagger} \hat{H}_{S} \hat{A}_{S}(t) \mathbf{U} + \mathbf{U}^{\dagger} \hat{A}_{S}(t) \hat{H}_{S} \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}.$$
(31.32)

Korzystając z unitarności operatora ewolucji, możemy pomiędzy H_S i $A_S(t)$ włożyć operator jednostkowy $\hat{\mathbf{1}} = \mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger}$. A zatem

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{H}(t) = -\mathbf{U}^{\dagger} \hat{H}_{S} \mathbf{U} \mathbf{U}^{\dagger} \hat{A}_{S}(t) \mathbf{U} + \mathbf{U}^{\dagger} \hat{A}_{S}(t) \mathbf{U} \mathbf{U}^{\dagger} \hat{H}_{S} \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}.$$
(31.33)

Rozpoznajemy (zgodnie z (31.26)) operatory w obrazie Heisenberga i piszemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{H}(t) = -\hat{H}_{H}\hat{A}_{H}(t) + \hat{A}_{H}(t)\hat{H}_{H} + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}$$
$$= \left[\hat{A}_{H}(t), \ \hat{H}_{H}\right] + i\hbar \mathbf{U}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}$$
(31.34)

co stanowi poszukiwane prawo ruchu (dynamiki) dla operatorów w obrazie Heisenberga. Zwróćmy uwagę, że oba operatory stojące wewnątrz komutatora są wyrażone w obrazie Heisenberga, i tak np. hamiltonian

$$\hat{H}_{H}(t) = \mathbf{U}^{\dagger}(t, t_{0}) \,\hat{H}_{S} \,\mathbf{U}(t, t_{0}), \qquad (31.35)$$

może, w ogólnym przypadku stać się funkcją czasu. Równanie ruchu (31.34) jest bardzo ogólne, dopuszcza przypadek, w którym zarówno H_S jak i $A_S(t)$ mogą być jawnymi funkcjami czasu. W

takiej sytuacji (jak wspominaliśmy) jest bardzo trudno znaleźć operator ewolucji, dlatego też nie będziemy zajmować się sytuacją ogólną.

Najczęściej mamy do czynienia z układami zachowawczymi, to jest takimi, których hamiltonian (w obrazie Schrödingera) nie zależy jawnie od czasu. Pojawiają się wówczas znaczne uproszczenia.

• Z samego założenia wynika, że dla układu zachowawczego

$$\frac{\partial}{\partial t} H_S = 0. \tag{31.36}$$

• Jak wiemy z (31.16), operator ewolucji dla niezależnego od czasu hamiltonianu wyraża się wzorem

$$\mathbf{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i\,\hat{H}}{\hbar}(t-t_0)\right). \tag{31.37}$$

• Wiemy także, że w tym wypadku hamiltonian komutuje z operatorem ewolucji, wobec tego

$$\hat{H}_{H}(t) = \mathbf{U}^{\dagger}(t, t_{0}) \hat{H}_{S} \mathbf{U}(t, t_{0}) = H_{S} = \hat{H}.$$
 (31.38)

A więc w przypadku układu zachowawczego, hamiltonian w obrazie Heisenberga nie zależy od czasu i jest równy hamiltonianowi schrödingerowskiemu. Nie ma potrzeby ich więc odróżniać, dlatego w ostatniej równości pominęliśmy indeks rozróżniający obrazy.

• Ustaliliśmy już, że energia układu zachowawczego jest stałą ruchu. Przekonamy się o tym raz jeszcze. Zastosujemy do hamiltonianu takiego układu równanie (31.34). Ponieważ zachodzi (31.36) więc ostatni człon w (31.34) znika. Zostaje nam więc

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{H}_H = [\hat{H}_H, \hat{H}_H] = 0,$$
 (31.39)

a wielkość która nie zmienia się w czasie jest, z określenia, stałą ruchu.

• Dla układów zachowawczych, i dla operatora \hat{A}_S nie zale.znego (w obrazie Schrödingera) jawnie od czasu, ogólne równanie (31.34) redukuje się do

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H(t), \hat{H}],$$
 (31.40)

bowiem hamiltonian jest identyczny w obu obrazach. Takie równania ruchu spotyka się wielu zastosowaniach mechaniki kwantowej, np. w optyce kwantowej. Są one nieraz wygodniejsze niż równanie Schrödingera.

31.3.4 Pewne dodatkowe własności obrazu Heisenberga

Obraz Heisenberga i Schrödingera dają inne, choć równoważne opisy układów kwantowo-mechanicznych. Ilustrują to dodatkowo dwa następujące twierdzenia

Twierdzenie 31.1 W obrazie Heisenberga obowiązują te same reguły komutacyjne co w obrazie Schrödingera. Tzn. jeśli w obrazie Schrödingera

$$[\hat{A}_S, \ \hat{B}_S] = i \, \hat{C}_S, \tag{31.41}$$

to po transformacji do obrazu Heisenberga mamy

$$[\hat{A}_H, \ \hat{B}_H] = i \hat{C}_H,$$
(31.42)

.

Dowód. W obrazie Schrödingera mamy z założenia

. .

$$\hat{A}_S \hat{B}_S - \hat{B}_S \hat{A}_S = i \hat{C}_S. \tag{31.43}$$

Transformujemy do obrazu Heisenberga, zgodnie z definicją (31.30), otrzymując

$$\mathbf{U}^{\dagger}\hat{A}_{S}\hat{B}_{S}\mathbf{U} - \mathbf{U}^{\dagger}\hat{B}_{S}\hat{A}_{S}\mathbf{U} = i \mathbf{U}^{\dagger}\hat{C}_{S}\mathbf{U}.$$
(31.44)

Po prawej rozpoznajem
y \hat{C}_H – już w obrazie Heisenberga. Korzystając z unitarności
 ${\sf U}$ mamy dalej

$$\mathbf{U}^{\dagger}\hat{A}_{S}\mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger}\hat{B}_{S}\mathbf{U} - \mathbf{U}^{\dagger}\hat{B}_{S}\mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger}\hat{A}_{S}\mathbf{U} = i\hat{C}_{H}, \qquad (31.45)$$

czyli i po lewej "siedzimy" w obrazie Heisenberga. A zatem

$$\hat{A}_{H}\hat{B}_{H} - \hat{B}_{H}\hat{A}_{H} = i\hat{C}_{H}.$$
(31.46)

Widzimy więc, że komutator ma identyczną postać jak w obrazie Schrödingera, co należało wykazać. ■

Twierdzenie 31.2 Operator w obrazie Heisenberga ma te same wartości własne co i w obrazie Schrödingera.

Dowód. Wynika to stąd, że operacja unitarna stosowana według reguły $\hat{A}_H = \mathbf{U}^{\dagger} \hat{A}_S \mathbf{U}$ nie zmienia własności algebraicznych, a więc i wartości własnych. Pokażemy to bezpośrednim rachunkiem. Niech w obrazie Schrödingera będzie spełnione zagadnienie własne

$$\hat{A}_S | a_S \rangle = \alpha | a_S \rangle. \tag{31.47}$$

Badamy to zagadnienie w obrazie Heisenberga. Ponieważ w/g (31.25) $|a_H\rangle = \mathbf{U}^{\dagger} |a_S\rangle$, więc korzystając z (31.30) dostajemy

$$\hat{A}_{H}|a_{H}\rangle = \left(\mathbf{U}^{\dagger}\hat{A}_{S}\mathbf{U}\right)\mathbf{U}^{\dagger}|a_{S}\rangle = \mathbf{U}^{\dagger}\hat{A}_{S}|a_{S}\rangle
= \mathbf{U}^{\dagger}\alpha|a_{S}\rangle = \alpha\mathbf{U}^{\dagger}|a_{S}\rangle = \alpha|a_{H}\rangle,$$
(31.48)

bowiem liczba (wartość własna) komutuje z dowolnym operatorem. Twierdzenie jest dowiedzione. ■

31.4 Obraz oddziaływania

Mówiąc niezbyt precyzyjnie, w obrazie Schrödingera cała zależność od czasu (przynajmniej dla układów zachowawczych) tkwi w ewolucji wektora stanu, podczas gdy obserwable są stacjonarne. W obrazie Heisenberga jest na odwrót, obserwable zmieniają się w czasie, zaś wektor stanu pozostaje stały. Obraz oddziaływania jest "czymś pośrednim" pomiędzy obrazem Schrödingera i Heisenberga. Aby to wyjaśnić, załóżmy, że w obrazie Schrödingera hamiltonian układ ma postać

$$\hat{H}_S = \hat{H}_S^{(0)} + V_S, \qquad \text{przy czym} \quad \frac{\partial \hat{H}_S^{(0)}}{\partial t} = 0.$$
(31.49)

Zakładamy więc od razu, że $H_S^{(0)}$ zwany hamiltonianem swobodnym, nie zależy explicite od czasu. Człon V_S zwany zwykle oddziaływaniem może, ale nie musi, być funkcją czasu. Zdefiniujemy teraz tzw. operator ewolucji swobodnej wzorem

$$\mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}_{S}^{(0)}}{\hbar}(t-t_{0})\right).$$
(31.50)

Operator ten spełnia równanie ewolucji

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}_0(t,t_0)}{\partial t} = \hat{H}_S^{(0)} \mathbf{U}_0(t,t_0),$$
 (31.51)

czyli równanie Schrödingera dla układu ewoluującego swobodnie, to znaczy takiego w którym nie ma oddziaływania ($V_S = 0$) (stąd zresztą jego nazwa). Operator ten ma wszelkie ogólne omówione na wstępie własności, jest unitarny, spełnia warunek początkowy $\mathbf{U}_0(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}$, ma własność grupową.

31.4.1 Wektor stanu w obrazie oddziaływania

Przyjmijmy teraz, że w obrazie Schrödingera ewoluujący stan układu fizycznego jest określony przez wektor stanu $|\psi_S(t)\rangle$. Definiujemy nowy, przetransformowany wektor stanu, zwany wektorem stanu w obrazie oddziaływania, wzorem

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_0^{\dagger}(t,t_0)|\psi_S(t)\rangle. \tag{31.52}$$

Z warunku początkowego dla swobodnego operatora ewolucji oczywiście wynika, że

$$|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle, \tag{31.53}$$

czyli stany początkowe w obu obrazach są identyczne. Działając na obie strony definicji (31.52) operatorem \mathbf{U}_{0}^{\dagger} i korzystając z jego unitarności, określenie to możemy zapisać "odwrotnie"

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t,t_0)|\psi_I(t)\rangle. \tag{31.54}$$

Relacja ta przypomina nieco wzór (31.24) opisujący transformację pomiędzy obrazami Heisenberga i Schrödingera. Są tu jednak dwie, bardzo istotne różnice. Po pierwsze, wektor stanu $|\psi_I(t)\rangle$ jawnie zależy od czasu. I po drugie, operator transformacji zawiera jedynie hamiltonian swobodny, a więc tylko część całego hamiltonianu. Mówimy niekiedy obrazowo lecz nieprecyzyjnie, że operator \mathbf{U}_0 opisuje swobodną ewolucję układu (tj. tą za którą odpowiedzialny jest hamiltonian swobodny), zaś wektor stanu $|\psi_I(t)\rangle$ opisuje część ewolucji związaną z wpływem oddziaływania. Oczywiście powstaje pytaniem jakie równanie rządzi ewolucją wektora stanu w obrazie oddziaływania.

31.4.2 Równanie Schrödingera w obrazie oddziaływania

Poszukujemy więc równania ruchu jakie musi spełniać wektor $|\psi_I(t)\rangle$. Punktem wyjścia jest oczywiście równanie Schrödingera z pełnym hamiltonianem (31.49)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_S(t)\rangle = \left(\hat{H}_S^{(0)} + V_S\right) |\psi_S(t)\rangle, \qquad (31.55)$$

do którego podstawimy związek (31.54). Zgodnie z zasadami różniczkowania otrzymujemy

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_{0}\right) |\psi_{I}(t)\rangle + i\hbar \mathbf{U}_{0} \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_{I}(t)\rangle\right) = \\ = \hat{H}_{S}^{(0)} \mathbf{U}_{0} |\psi_{I}(t)\rangle + V_{S} \mathbf{U}_{0} |\psi_{I}(t)\rangle.$$
(31.56)

Na mocy równania (31.51) widzimy, że pierwszy człon po lewej pokrywa się z pierwszym składnikiem po prawej stronie, zatem znoszą się one i zostaje nam

$$i\hbar \mathbf{U}_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle\right) = V_S \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle.$$
 (31.57)

Działając na obie strony tego równania operatorem $\bm{\mathsf{U}}_0^\dagger$ i korzystając po lewej z jego unitarności mamy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_0^{\dagger} V_S \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle.$$
(31.58)

Zdefiniujemy teraz operator oddziaływania w obrazie oddziaływania

$$V_I(t) = \mathbf{U}_0^{\dagger}(t, t_0) V_S \mathbf{U}_0(t, t_0).$$
(31.59)

Zauważmy przy tym, że jeśli nawet (w obrazie Schrödingera) operator V_S od czasu nie zależy, to w obrazie oddziaływania spodziewamy się, że $V_I(t)$ będzie jawnie zależny od czasu. Równanie (31.58) zapiszemy teraz za pomocą operatora $V_I(t)$ w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle$$
(31.60)

i nazwiemy równaniem Schrödingera w obrazie oddziaływania. Poczynimy w tym miejscu pewne dodatkowe uwagi.

- Transformacja (31.59) operatora z obrazu Schrödingera do obrazu oddziaływania bardzo przypomina formułę (31.26) wiążącą operatory z obrazu Schrödingera i Heisenberga. Tutaj "przekładamy" do $V_I(t)$ tylko ewolucję swobodną (bowiem w (31.59) występuje operator \mathbf{U}_0). Natomiast w (31.26) z obrazu Schrödingera "przerzucamy" ewolucję pełną, operator \mathbf{U} zawiera cały hamiltonian. Sugeruje to, że również w obrazie oddziaływania obserwable będą jakoś zależeć czasu. Powinny spełniać równanie ruch w jakiś sposób analogiczne do równania (31.34).
- Równanie (31.60) ma formalną postać identyczną ze zwykłym równaniem Schrödingera. Różnica polega przede wszystkim na tym, pełny hamiltonian został zastąpiony jego częścią, na dodatek przetransformowaną zgodnie z (31.59) do obrazu oddziaływania.

Uwagi te, przynajmniej w jakiejś mierze wyjaśniają, dlaczego wprowadzony tu sposób opisu dynamiki układów kwantowo-mechanicznych nazywamy obrazem oddziaływania (czasami też zwanym w literaturze obrazem Diraca).

31.4.3 Operatory i ich ewolucja w obrazie oddziaływania

Formalna zbieżność równań transformacyjnych (31.26) i (31.59) wskazuje, że w obrazie oddziaływania obserwable będą zależeć od czasu, nawet jeśli w obrazie Schrödingera są stałe. Dalsze rozumowanie biegnie jak poprzednio. Przewidywania fizyczne muszą być niezależne od wybranego obrazu. A zatem, dla dowolnej obserwabli \hat{A}_S musi zachodzić

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \psi_S(t_0) | \hat{A}_S | \psi_H(t) \rangle = \langle \psi_I(t_0) | \hat{A}_I | \psi_I(t) \rangle.$$
(31.61)

Z określenia (31.54) mamy więc

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \psi_I(t_0) | \mathbf{U}_0^{\dagger} \hat{A}_S \mathbf{U}_0 | \psi_I(t) \rangle.$$
(31.62)

Przyrównując operatory stojące po prawych stronach (kety są dowolne), otrzymujemy

$$\hat{A}_{I}(t) = \mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t, t_{0}) \, \hat{A}_{S} \, \mathbf{U}_{0}(t, t_{0}), \qquad (31.63)$$

a więc dokładnie relację transformacyjną (31.59), która obowiązuje nie tylko dla hamiltonianu oddziaływania, ale i dla każdej innej obserwabli. Ponadto, relacja ta, poza czysto formalnym

uzasadnieniem, zyskuje sens fizyczny polegający na tym, że wszystkie obrazy prowadzą do tych samych wniosków. Stosując transformację (31.63) do hamiltonianu swobodnego otrzymujemy

$$\hat{H}_{I}(t) = \mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t, t_{0}) \,\hat{H}_{S}^{(0)} \,\mathbf{U}_{0}(t, t_{0}) = \hat{H}_{S}^{(0)}, \qquad (31.64)$$

bowiem hamiltonian swobodny komutuje z operatorem ewolucji swobodnej (patrz (31.17), ponieważ z założenia nie zależy od czasu). Ponieważ hamiltonian niezależny od czasu jest taki sam w obrazie Schrödingera, Heisenberga (patrz (31.38)) i oddziaływania, więc opuścimy indeks S i będziemy odtąd pisać

jeśli
$$\frac{\partial \hat{H}_0}{\partial t} = 0$$
 to $\hat{H}_S^{(0)} = \hat{H}_H^{(0)} = \hat{H}_I^{(0)} \equiv \hat{H}_0.$ (31.65)

Operator $\hat{A}_I(t)$ w obrazie oddziaływania zależy od czasu. Musi więc spełniać jakieś równanie ruchu. Pracując w obrazie Heisenberga wyprowadziliśmy równanie (31.34), spodziewamy się więc, że w obrazie oddziaływania powinno obowiązywać podobne równanie.

Twierdzimy, że operator $\hat{A}_I(t) = \mathbf{U}_0^{\dagger} \hat{A}_S \mathbf{U}_0$ w obrazie oddziaływania spełnia równanie ruchu

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{I}(t) = \left[\hat{A}_{I}(t), \ \hat{H}_{S}^{(0)}\right] + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t, t_{0}) \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}_{0}(t, t_{0}), \qquad (31.66)$$

gdzie operator $\hat{A}_{S}(t)$ w obrazie Schrödingera może jawnie zależeć od czasu. Zauważmy, że stojący w komutatorze hamiltonian swobodny nie zależy od wyboru obrazu. Dowód tego twierdzenia przebiega praktycznie tak samo, jak analogiczne wyprowadzenie w obrazie Heisenberga. Różniczkując po czasie regułę transformacyjną (31.63) otrzymujemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{I}(t) = i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_{0}^{\dagger}\right] \hat{A}_{S} \mathbf{U}_{0} + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}\right) \mathbf{U}_{0} + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \hat{A}_{S} \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_{0}\right].$$
(31.67)

Pochodne czasowe operatora ewolucji swobodnej eliminujemy za pomocą równania ruchu (31.51) otrzymując

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{I}(t) = -\mathbf{U}_{0}^{\dagger} \hat{H}_{S}^{(0)} \hat{A}_{S} \mathbf{U}_{0} + \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \hat{A}_{S} \hat{H}_{S}^{(0)} \mathbf{U}_{0} + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}\right) \mathbf{U}_{0}.$$
(31.68)

Hamiltonian swobodny komutuje z \mathbf{U}_0 , a więc komutuje także z \mathbf{U}_0^{\dagger} . Wobec tego

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{I}(t) = -\hat{H}_{S}^{(0)} \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \hat{A}_{S} \mathbf{U}_{0} + \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \hat{A}_{S} \mathbf{U}_{0} \hat{H}_{S}^{(0)} + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}\right) \mathbf{U}_{0}.$$
(31.69)

Rozpoznajemy (zgodnie z (31.63)) operator \hat{A}_I w obrazie oddziaływania i piszemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_{I}(t) = -\hat{H}_{S}^{(0)} \hat{A}_{I}(t) + \hat{A}_{I}(t) \hat{H}_{S}^{(0)} + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}_{0}$$
$$= \left[\hat{A}_{I}(t), \ \hat{H}_{H}^{(0)}\right] + i\hbar \mathbf{U}_{0}^{\dagger} \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_{S}(t)\right) \mathbf{U}_{0}, \qquad (31.70)$$

a więc stwierdzenie (31.66) jest udowodnione.

Badając obraz Heisenberga wykazaliśmy, że relacje komutacyjne z obrazu Schrödingera przenoszą się bez zmian (por. (31.41) oraz (31.42)). Można wykazać identyczne twierdzenie dla obrazu oddziaływania

$$[\hat{A}_S, \hat{B}_S] = i\hat{C}_S \implies [\hat{A}_I, \hat{B}_I] = i\hat{C}_I.$$
 (31.71)

Dowód przebiega zupełnie identycznie, tyle że operator \mathbf{U} trzeba zastąpić operatorem \mathbf{U}_0 .

Obraz oddziaływania, ze względu na "rozkład" (31.49) hamiltonianu jest szczególnie wygodny, gdy chcemy badać wpływ zewnętrznych zaburzeń na układy fizyczne (np. wpływ światła na atomy). Hamiltonian swobodny jest na ogół znany, to znaczy znamy jego wartości i funkcje własne. Oddziaływanie $V_S = V_S(t)$ opisuje zewnętrzne zaburzenie, które modyfikuje stan układu. Jeśli takie zburzenie jest niewielkie, to można próbować konstruować metody obliczeń przybliżonych. Tym jednak zajmiemy się w dalszych rozdziałach.

31.5 Ewolucja stanu układu w obrazie oddziaływania

31.5.1 Postawienie problemu

Wektor stanu $|\psi_I(t)\rangle$ w obrazie oddziaływania ewoluuje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera (31.60) i w chwili początkowej pokrywa się z odpowiednim wektorem (31.53) przedstawionym w obrazie Schrödingera. Rozwiązania równania (31.60) możemy szukać w postaci

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_I(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle = \mathbf{U}_I(t,t_0)|\psi_0\rangle, \qquad (31.72)$$

gdzie $\mathbf{U}_{I}(t, t_{0})$ nazwiemy operatorem ewolucji w obrazie oddziaływania. Jasne jest, że operator ten musi spełniać warunek początkowy

$$\mathbf{U}_{I}(t_{0}, t_{0}) = \hat{\mathbf{1}}.$$
(31.73)

Równanie ruchu dla operatora $\mathbf{U}_{I}(t,t_{0})$ znajdujemy tak samo jak poprzednio, podstawiając postulat (31.72) do równania (31.60) otrzymując

$$i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{U}_{I}(t,t_{0})\right)|\psi_{0}\rangle = \hat{V}_{I}\mathbf{U}_{I}(t,t_{0})|\psi_{0}\rangle.$$
(31.74)

Ponieważ $|\psi_0\rangle$ jest dowolnym (niezależnym od czasu) wektorem, więc z (31.74) otrzymujemy równanie operatorowe

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) \mathbf{U}_I(t, t_0),.$$
(31.75)

dla którego (31.73) stanowi warunek początkowy. Rozwiązanie tego równania, tj. znalezienie operatora $\mathbf{U}_{I}(t,t_{0})$, napotyka te same trudności, co rozwiązanie równania (31.18), nie ma więc potrzeby powtarzania tych samych argumentów (tyle, że zamiast $\hat{H}(t)$ teraz piszemy $\hat{V}_{I}(t)$). Trudności te można jednak, w pewnym sensie, ominąć.

31.5.2 Rozwiązanie iteracyjne

Zapiszmy równanie (31.75) w postaci

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_{I}(t, t_{0}) = \frac{1}{i\hbar} \hat{V}_{I}(t) \mathbf{U}_{I}(t, t_{0}), \qquad (31.76)$$

i scałkujmy je formalnie. Otrzymamy

$$\mathbf{U}_{I}(t,t_{0}) = 1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \ \hat{V}_{I}(t_{1}) \ \mathbf{U}_{I}(t_{1},t_{0}), \qquad (31.77)$$

gdzie od razu uwzględniliśmy warunek początkowy (31.73). Łatwo jest sprawdzić, że (31.77) jest rzeczywiście rozwiązaniem równania ruchu (31.76). Równanie (31.77) jest równaniem całkowym,

w którym poszukiwany operator ewolucji występuje zarówno po lewej stronie jak i po prawej, pod całką. Tak więc pożytek z tego równania jest niewielki, przynajmniej w tym sensie, że niewiele ono nas zbliża do uzyskania jawnej postaci operatora U_I .

Przepiszmy (dla dalszej wygody) równanie (31.77) w postaci

$$\mathbf{U}_{I}(t_{1},t_{0}) = 1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \ \hat{V}_{I}(t_{2}) \ \mathbf{U}_{I}(t_{2},t_{0}), \qquad (31.78)$$

która jest w pełni równoważna. Lecz pod całką w (31.77) występuje właśnie $\mathbf{U}_{I}(t_{1}, t_{0})$, wobec tego możemy podstawić prawą stronę (31.78) pod całkę w równaniu (31.77). W ten sposób dostajemy

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{I}(t,t_{0}) &= 1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \, \hat{V}_{I}(t_{1}) \left[1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \, \hat{V}_{I}(t_{2}) \, \mathbf{U}_{I}(t_{2},t_{0})\right] \\ &= 1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \, \hat{V}_{I}(t_{1}) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{2} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \, \hat{V}_{I}(t_{1}) \, \hat{V}_{I}(t_{2}) \, \mathbf{U}_{I}(t_{2},t_{0}). \end{aligned}$$
(31.79)

Zwracamy uwagę, że w trzecim składniku występują dwa operatory oddziaływania uporządkowane chronologicznie, to znaczy ich argumenty czasowe spełniają relacje

$$t \geqslant t_1 \geqslant t_2 \geqslant t_0. \tag{31.80}$$

Oczywiście możemy wykonywać analogiczne kroki iteracyjne dowolną ilość razy. Po nieskończenie wielu krokach otrzymamy nieskończony szereg

$$\mathbf{U}_{I}(t,t_{0}) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \dots \\ \dots \int_{t_{0}}^{t_{n-1}} dt_{n} \hat{V}_{I}(t_{1}) \hat{V}_{I}(t_{2}) \dots \hat{V}_{I}(t_{n-1}) \hat{V}_{I}(t_{n}).$$
(31.81)

Formalnie rzecz biorąc nieskończony szereg po prawej nie zawiera już poszukiwanego operatora ewolucji w obrazie oddziaływania, który występuje jedynie po lewej stronie. Tak więc szereg ten możemy uznać za formalne rozwiązanie równania (31.75). Jeszcze raz podkreślmy, że operatory oddziaływania są brane w chwilach czasu uporządkowanych chronologicznie od chwili początkowej t_0 (ostatni z prawej), aż do końcowej t (pierwszy operator z lewej)

$$t \ge t_1 \ge t_2 \ge t_3 \dots t_{n-2} \ge t_{n-1} \ge t_n \ge t_0.$$

$$(31.82)$$

31.6 Interpretacja szeregu iteracyjnego

Do tej pory pracowaliśmy w obrazie oddziaływania. Najwygodniej jest jednak działać w obrazie Schrödingera, bowiem jest w nim najłatwiej interpretować uzyskane rezultaty. Ewolucję wektora stanu $|\psi_S(t)\rangle$ w obrazie Schrödingera wyrazimy najpierw przechodząc do obrazu oddziaływania (por (31.54))

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t,t_0)|\psi_I(t)\rangle, \qquad (31.83)$$

a następnie $|\psi_I(t)\rangle$ opiszemy w/g (31.72) otrzymując

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t,t_0) \mathbf{U}_I(t,t_0) |\psi_0\rangle.$$
(31.84)

Ponieważ $\mathbf{U}_{I}(t, t_{0})$ wyraziliśmy już w (31.81) więc możemy napisać

$$|\psi_{S}(t)\rangle = \left[\mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \dots \int_{t_{0}}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_{0}}^{t_{n-1}} dt_{n} \right. \\ \left. \mathbf{U}_{0}(t,t_{0})\hat{V}_{I}(t_{1}) \,\hat{V}_{I}(t_{2}) \dots \hat{V}_{I}(t_{n-1}) \,\hat{V}_{I}(t_{n}) \right] |\psi_{0}\rangle,$$
(31.85)

gdzie operator ewolucji swobodnej wciągnęliśmy pod całki (nie zależy on od zmiennych po których całkujemy). Operatory oddziaływania pod całkami są ciągle wyrażone w obrazie oddziaływania $V_I(t_j) = \mathbf{U}_0^{\dagger}(t_j, t_0) V_S(t_j) \mathbf{U}_0(t_j, t_0)$, gdzie operator $V_S(t_j)$ w obrazie Schrödingera, może zależeć od czasu. Przechodząc więc do obrazu Schrödingera dostajemy

$$|\psi_{S}(t)\rangle = \left[\mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \dots \int_{t_{0}}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_{0}}^{t_{n-1}} dt_{n} \right. \\ \left. \mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) \left[\mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t_{1},t_{0}) V_{S}(t_{1}) \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{0}) \right] \right. \\ \left. \times \left[\mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t_{2},t_{0}) V_{S}(t_{2}) \mathbf{U}_{0}(t_{2},t_{0}) \right] \dots \right. \\ \left. \times \dots \left[\mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t_{n-1},t_{0}) V_{S}(t_{n-1}) \mathbf{U}_{0}(t_{n-1},t_{0}) \right] \right. \\ \left. \times \left[\mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t_{n},t_{0}) V_{S}(t_{n}) \mathbf{U}_{0}(t_{n},t_{0}) \right] \right] |\psi_{0}\rangle.$$
(31.86)

Wyrażenie to wygląda na ogromnie skomplikowane. Można je jednak uprościć, jeśli otworzymy wewnętrzne nawiasy i skorzystamy z własności operatora ewolucji swobodnej. I tak na przykład, dla iloczynu dwóch operatorów najbardziej z lewej mamy

$$\mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) \,\mathbf{U}_{0}^{\dagger}(t_{1},t_{0}) = \mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) \,\mathbf{U}_{0}(t_{0},t_{1}) = \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}).$$
(31.87)

gdzie posłużyliśmy się relacją (31.15) i własnością grupową (31.13). Stosując analogiczne uproszczenia do iloczynów operatorów ewolucji rozdzielających operatory oddziaływania, otrzymamy

$$|\psi_{S}(t)\rangle = \mathbf{U}_{0}(t,t_{0})|\psi_{0}\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{n} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \dots \int_{t_{0}}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_{0}}^{t_{n-1}} dt_{n} \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) V_{S}(t_{1}) \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{2}) V_{S}(t_{2}) \mathbf{U}_{0}(t_{2},t_{3}) \dots \dots \mathbf{U}_{0}(t_{n-1},t_{n}) V_{S}(t_{n}) \mathbf{U}_{0}(t_{n},t_{0}) |\psi_{0}\rangle.$$
(31.88)

gdzie nadal obowiązuje uporządkowanie chronologicznie (31.82).

Równanie (31.88) przedstawia (w obrazie Schrödingera) ewolucję stanu układu fizycznego opisywanego hamiltonianem $\hat{H} = \hat{H}_0 + V_S(t)$, Stan układu w chwili początkowej t_0 dany był wektorem $|\psi_0\rangle$. Na stan ten działa ogromnie złożony operator ewolucji, który w chwili końcowej t produkuje stan $|\psi_S(t)\rangle$. Operator ewolucji jest zapisany w postaci nieskończonego szeregu. Pierwszy (lub lepiej, zerowy) wyraz tego szeregu to $\mathbf{U}_0(t, t_0)$ – operator ewolucji swobodnej dany w (31.50). Ten człon szeregu odpowiada sytuacji, gdy nie ma oddziaływania, lub gdy oddziaływanie jest zaniedbywalnie słabe.

Kolejny, pierwszy człon szeregu (n = 1) ma postać

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \ \mathbf{U}_0(t,t_1) \ V_S(t_1) \ \mathbf{U}_0(t_1,t_0) \ | \ \psi_0 \rangle.$$
(31.89)



Rys. 31.1: Schemat *n*-tego członu szeregu (31.88). Linie ciągłe przedstawiają ewolucję swobodną układu. W kolejnych chwilach układ jest zaburzany przez oddziaływanie (linie faliste). Schematy tego typu nazywane bywają grafami Feynmana.

Wyraz ten możemy interpretować w następujący sposób. Od chwili początkowej t_0 do chwili t_1 układ ewoluuje swobodnie (odczytujemy operatory od tyłu, w kolejności w jakiej działają na ket początkowy). W chwili t_1 układ zostaje poddany oddziaływaniu $V_S(t_1)$. Następnie, tj. od chwili t_1 do momentu końcowego t znów ewoluuje swobodnie. Całka uwzględnia to, że $t_1 \in (t_0, t)$, więc oddziaływanie trzeba "przesumować" po wszystkich chwilach w ciągu rozważanego przedziału czasu.

Następny, drugi (n = 2) wyraz szeregu to

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{2} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \int_{t_{0}}^{t_{1}} dt_{2} \ \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) \ V_{S}(t_{1}) \ \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{2}) \ V_{S}(t_{2}) \ \mathbf{U}_{0}(t_{2},t_{0}) \ | \ \psi_{0} \rangle.$$
(31.90)

Jego interpretacja jest bardzo podobna, tyle że uwzględnia on oddziaływanie dwukrotne w chwilach, wcześniejszej t_2 i późniejszej t_1 .

Struktura kolejnych wyrazów jest taka sama. Wyraz n-ty zawiera n-krotne oddziaływanie w chronologicznie uporządkowanych chwilach. Rysunek 31.1 schematycznie przedstawia sens fizyczny n-tego członu.

Na tym zakończymy analizę ewolucji czasowej układów zaburzanych oddziaływaniem. Jak się później okaże, znalezione rozwinięcia są pożyteczne do dyskusji przybliżeń. Wyrażenie (31.88) może być dobrym punktem wyjścia do konstrukcji tzw. rachunku zaburzeń z czasem.

Rozdział 32

(U.11) Obroty i moment pędu

32.1 Wprowadzenie

Obroty w przestrzeni \mathbb{R}^3 są scharakteryzowane przez podanie osi obrotu, którą określa wektor jednostkowy $\vec{\mathbf{n}}$ i przez kąt obrotu φ , przy czym obowiązuje reguła śruby prawoskrętnej. W wyniku obrotu wektora $\vec{\mathbf{a}}$ otrzymujemy nowy wektor

$$\vec{\mathbf{a}}' = \mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) \vec{\mathbf{a}}, \tag{32.1}$$

gdzie $\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ symbolizuje transformację obrotu. Ponieważ $\vec{\mathbf{a}} \in \mathbb{R}^3$, więc $\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ można utożsamić z pewną macierzą 3×3 . Omówieniem obrotów w \mathbb{R}^3 zajmiemy się dalej, a teraz postawimy następujące pytanie: jeśli układ fizyczny, a więc np. wektor położenia cząstki $\vec{\mathbf{r}}$ zostaje obrócony, to jak wówczas zmieni się funkcja falowa cząstki? Przed obrotem miała ona postać $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$, jak więc będzie wyglądać, gdy obrócimy układ fizyczny?

Układ obrócony jest na ogół inny niż ten sprzed obrotu, wobec tego możemy domyślać się, że obrotowi \mathcal{R} układu fizycznego powinna towarzyszyć jakaś transformacja stanu $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Spodziewamy się więc, że istnieje odpowiedniość

 $\vec{\mathbf{r}} \xrightarrow{\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})} \vec{\mathbf{r}}' \implies |\psi\rangle \xrightarrow{\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})} |\psi'\rangle = \mathsf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})|\psi\rangle, \qquad (32.2)$

gdzie $\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ jest pewnym operatorem działającym na \mathcal{H} w sposób zależny od obrotu \mathcal{R} dokonanego w przestrzeni położeń. Odpowiedź na postawione pytanie polega więc na znalezieniu operatora $\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ indukowanego przez obroty w przestrzeni położeń. Celem naszych rozważań będzie znalezienie takiego operatora i przebadanie jego własności. Jak się okaże, operator ten jest ściśle związany z operatorem momentu pędu. Co więcej, z własności obrotów wynikną także odpowiednie własności operatora momentu pędu, jak na przykład kanoniczne relacje komutacyjne.

Zanim zajmiemy się tym problemem, a także zanim zbadamy wszelkie jego konsekwencje, poświęcimy nieco uwagi zwykłym (czysto geometrycznym) obrotom w przestrzeni \mathbb{R}^3 .

32.2 Podstawowe własności obrotów w \mathbb{R}^3

Obroty (i w ogóle transformacje geometryczne) stanowią ważny dział geometrii, którego nie możemy omawiać tu w wyczerpujący sposób. Przedstawimy jedynie najistotniejsze własności obrotów, i to w sposób przydatny do dalszych zastosowań w mechanice kwantowej.

32.2.1 Obrót wektora



Rys. 32.1: Obrót wektora $\vec{\mathbf{a}}$.

pisać jako

$$\vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}}_{\parallel} + \vec{\mathbf{a}}_{\perp}' = \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}}) + \vec{\mathbf{a}}_{\perp}'.$$
(32.5)

 $\vec{\mathbf{a}}_{\parallel} = \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}}).$

 $\vec{\mathbf{a}}_{\perp} = \vec{\mathbf{a}} - \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}}).$

Aby określić wektor obrócony musimy wyznaczyć (obróconą) składową prostopadłą. Posłużymy się w tym celu drugim rysunkiem, rzutem na płaszczyznę poziomą – prostopadła do osi obrotu. Rysunek 32.2 przedstawia "widok z góry" (wektor \vec{n} wychodzi przed rysunek), tj. płaszczyznę w której obraca się wektor \vec{a}_{\perp} .



Rys. 32.2: Obrót wektora $\vec{\mathbf{a}}_{\perp}$ – składowej prostopadłej wektora $\vec{\mathbf{a}}$.

Zwróćmy uwagę, że na rysunku tym zaznaczono iloczyn wektorowy $\vec{n} \times \vec{a}$ (jest on przeciwnego znaku niż $\vec{a} \times \vec{n}$ z poprzedniego rysunku). Bez trudu odczytujemy, że

$$\vec{\mathbf{a}}_{\perp}' = \vec{\mathbf{a}}_{\perp} \cos \varphi + (\vec{\mathbf{n}} \times \vec{\mathbf{a}}) \sin \varphi, \qquad (32.6)$$

Zacznijmy od rozważań dotyczących obrotu wektora $\vec{\mathbf{a}}$ wokół pewnej osi $\vec{\mathbf{n}}$ o kąt φ . Na rysunku 32.1 oś obrotu

jest pionowa, zaś wektor $\vec{\mathbf{a}}$ tworzy z $\vec{\mathbf{n}}$ kąt θ . Oba wektory $\vec{\mathbf{a}}$ i $\vec{\mathbf{n}}$ wyznaczają płaszczyznę, w której leżą składowe $\vec{\mathbf{a}}$:

 $\vec{\mathbf{a}}_{\parallel}$ – równoległa do $\vec{\mathbf{n}}$, oraz $\vec{\mathbf{a}}_{\perp}$ – prostopadła do $\vec{\mathbf{n}}$. Iloczyn wektorowy $\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{a}}_{\perp} \times \vec{\mathbf{n}}$ jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez $\vec{\mathbf{a}}$ i $\vec{\mathbf{n}}$ i ma długość $|\vec{\mathbf{a}}_{\perp} \times \vec{\mathbf{n}}| = |\vec{\mathbf{a}}_{\perp}|$.

Składowa $\vec{\mathbf{a}}_{\parallel}$ jest skierowana wzdłuż $\vec{\mathbf{n}}$, przy czym

Wektor $\vec{\mathbf{a}} = \vec{\mathbf{a}}_{\parallel} + \vec{\mathbf{a}}_{\perp}$, więc z powyższego wynika, że

Chcemy teraz wyznaczyć wektor \vec{a}' powstały po obrocie, tj. wektor określony relacją (32.1) i przedstawiony na rysunku za pomocą linii przerywanej. Przede wszystkim

zauważmy, że przy obrocie wokół osi $\vec{\mathbf{n}}$ składowa $\vec{\mathbf{a}}_{\parallel}$ nie ulega zmianie. Wobec tego wektor obrócony możemy za-

bowiem wszystkie trzy wektory są tej samej długości. Wstawiając (32.6) do (32.5) i korzystając z(32.4)otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}}) + (\vec{\mathbf{a}} - \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}})) \cos \varphi + (\vec{\mathbf{n}} \times \vec{\mathbf{a}}) \sin \varphi.$$
(32.7)

Możemy więc napisać pożyteczną relację

$$\vec{\mathbf{a}} \xrightarrow{\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})} \vec{\mathbf{a}}' = \mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) \vec{\mathbf{a}}$$
$$= \vec{\mathbf{a}} \cos \varphi + \vec{\mathbf{n}} (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{a}})(1 - \cos \varphi)$$
$$+ (\vec{\mathbf{n}} \times \vec{\mathbf{a}}) \sin \varphi.$$
(32.8)

(32.3)

(32.4)

Wobec tego zadając (w pewnym ustalonym układzie współrzędnych) wektor $\vec{\mathbf{n}}$ oraz kąt φ , możemy na podstawie znanych współrzędnych wektora $\vec{\mathbf{a}}$ obliczyć współrzędne wektora obróconego $\vec{\mathbf{a}}'$. Zwróćmy uwagę, że obracamy wektor $\vec{\mathbf{a}}$, zaś układ współrzędnych pozostaje ustalony. Mówimy tu o transformacjach "aktywnych", w których zmianie podlega układ fizyczny, a układ współrzędnych pozostaje ustalony. Można też wybrać podejście odwrotne – transformacje "pasywne" – układ fizyczny jest nie zmieniany, zaś transformacji podlega układ współrzędnych. Omawianemu tu aktywnemu obrotowi układu fizycznego (wektora) odpowiada pasywny obrót układu współrzędnych wokół tej samej osi, ale o kąt przeciwnego znaku (obrót w przeciwnym kierunku).

Przykład: obrót wokół os
i \boldsymbol{z}

Pokażemy na przykładzie, jak możemy (na podstawie wzoru (32.8) skonstruować macierz obrotu. Rozważmy w tym celu obrót o kąt φ wokół osi z (a więc kładziemy $\vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{e}}_z$. W takim przypadku, ze wzoru (32.8) otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}}\cos\varphi + \vec{\mathbf{e}}_z \left(\vec{\mathbf{e}}_z \cdot \vec{\mathbf{a}}\right) (1 - \cos\varphi) + \left(\vec{\mathbf{e}}_z \times \vec{\mathbf{a}}\right) \sin\varphi.$$
(32.9)

pisząc $\vec{\mathbf{a}} = (a_x, a_y, a_z)$ łatwo obliczamy

$$\vec{\mathbf{e}}_z \times \vec{\mathbf{a}} = a_x \vec{\mathbf{e}}_y - a_y \vec{\mathbf{e}}_x, \tag{32.10}$$

więc z (32.9) dostajemy

$$\vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}}\cos\varphi + a_z\vec{\mathbf{e}}_z(1-\cos\varphi) + (-a_y\vec{\mathbf{e}}_x + a_x\vec{\mathbf{e}}_y)\sin\varphi.$$
(32.11)

Rozpisując wektory na składowe mamy

$$\begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x \cos\varphi \\ a_y \cos\varphi \\ a_z \cos\varphi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_z(1-\cos\varphi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -a_y \sin\varphi \\ a_x \sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix}.$$
 (32.12)

Relację tę można zapisać w postaci macierzowej

$$\begin{pmatrix} a'_{x} \\ a'_{y} \\ a'_{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{x} \cos \varphi - a_{y} \sin \varphi \\ a_{y} \cos \varphi + a_{x} \sin \varphi \\ a_{z} \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} \cos \varphi - \sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{x} \\ a_{y} \\ a_{z} \end{pmatrix}, \qquad (32.13)$$

gdzie odtwarza się dobrze znana macierz obrotu o kąt φ wokół osiz.

W podobny sposób łatwo można sprawdzić, że macierz obrotu o kąt θ wokół osiyma natomiast postać

$$\begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}.$$
 (32.14)

Oczywiście można łatwo przeprowadzić analogiczne rozważania dla innych obrotów, pozwalające skonstruować za każdym razem odpowiednie macierze obrotów. W szczególności, składając odpowiednio dobrane obroty, można otrzymać macierz obrotów o kąty Eulera.

32.2.2 Obroty infinitezymalne

Zastosujmy wzór (32.8) do obrotu infinitezymalnego, w którym kąt $d\varphi \to 0$. Ograniczymy się przy tym do przybliżenia liniowego względem $d\varphi$, zatem

$$\cos(d\varphi) \approx 1 - \frac{1}{2}(d\varphi)^2 \approx 1, \qquad \sin(d\varphi) \approx d\varphi.$$
 (32.15)

W takim razie, z (32.8) mamy

$$\vec{\mathbf{a}} \xrightarrow{\mathcal{R}(d\varphi, \vec{\mathbf{n}})} \vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}} + (\vec{\mathbf{n}} \times \vec{\mathbf{a}}) d\varphi, \qquad (32.16)$$

co okaże się bardzo pożyteczne.

32.2.3 Własności obrotów

Jak już wspominaliśmy, nie jest naszym celem przedstawienie teorii obrotów w \mathbb{R}^3 . Dlatego też ograniczymy się skrótowego omówienia najważniejszych własności obrotów. Wyprowadzenia (i matematyczne dowody) można znaleźć w podręcznikach geometrii (lub algebry z geometrią). Obroty w \mathbb{R}^3 tworzą grupę transformacji.

- Obrót o kąt zerowy (identyczność) jest jedynką grupy.
- Oczywiste jest, że dla każdego obrotu $\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ istnieje obrót odwrotny, to jest obrót wokół tej samej osi ale w przeciwnym kierunku, tj obrót $\mathcal{R}^{-1}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \mathcal{R}(-\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \mathcal{R}(\varphi, -\vec{\mathbf{n}}).$
- Złożenie obrotów jest nadal (innym) obrotem. Należy jednak pamiętać, że obroty wokół różnych osi są na ogół nieprzemienne, to jest

$$\mathcal{R}(\alpha, \vec{\mathbf{n}}_1) \mathcal{R}(\beta, \vec{\mathbf{n}}_2) \neq \mathcal{R}(\beta, \vec{\mathbf{n}}_2) \mathcal{R}(\alpha, \vec{\mathbf{n}}_1).$$
(32.17)

Obroty wokół tej samej osi są przemienne i ponadto spełniają

$$\mathcal{R}(\alpha, \vec{\mathbf{n}}) \mathcal{R}(\beta, \vec{\mathbf{n}}) = \mathcal{R}(\alpha + \beta, \vec{\mathbf{n}})$$
(32.18)

Obroty nie zmieniają długości wektorów ani kątów pomiędzy nimi (są izometriami). W konsekwencji iloczyn skalarny $\vec{\mathbf{a}} \cdot \vec{\mathbf{b}}$ jest niezmiennikiem obrotu i jest równy iloczynowi $\vec{\mathbf{a}}' \cdot \vec{\mathbf{b}}'$ wektorów obróconych. Macierze obrotów są więc macierzami ortogonalnymi.

32.3 Operatory obrotów w przestrzeni stanów (bez spinu)

32.3.1 Definicja operatora obrotu

Wracamy teraz do zagadnień mechaniki kwantowej. Skup
my uwagę na pojedynczej cząstce (bezspinowej), której stan opisuje wektor
 $|\psi\rangle$ z przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Funkcja falowa cząstki (w reprezentacji położ
eniowej) to

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle. \tag{32.19}$$

Załóżmy teraz, że nasz układ fizyczny został poddany obrotowi. Położenie $\vec{\mathbf{r}}$ uległo zmianie i wynosi $\vec{\mathbf{r}}' = \mathcal{R}(\alpha, \vec{\mathbf{n}}) \vec{\mathbf{r}}$. Jaka jest funkcja falowa cząstki po wykonaniu obrotu? Wydaje się być naturalnym następujące założenie: "stara" funkcja falowa obliczona w "starym" punkcie $\vec{\mathbf{r}}$ powinna mieć tą samą wartość co "nowa" funkcja obliczona w "nowym" punkcie. To intuicyjnie oczywiste założenie zapiszemy formalnie w postaci

$$\left(\vec{\mathbf{r}}' = \mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})\vec{\mathbf{r}}\right) \implies \left(\psi'(\vec{\mathbf{r}}') = \psi(\vec{\mathbf{r}})\right).$$
(32.20)
Ponieważ $\vec{\mathbf{r}} = \mathcal{R}^{-1}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) \vec{\mathbf{r}}'$, więc warunek nałożony na funkcje falowe możemy zapisać w postaci

$$\psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \psi\left(\mathcal{R}^{-1}\,\vec{\mathbf{r}}\right),\tag{32.21}$$

gdzie opuściliśmy prim przy wektorze $\vec{\mathbf{r}}$ oraz skrótowo oznaczyliśmy obrót. Ponieważ pracujemy w reprezentacji położeniowej, więc zamiast (32.21) możemy napisać

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi' \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle.$$
(32.22)

Stan $|\psi'\rangle$, który powstaje ze stanu $|\psi\rangle$ przy obrocie układu fizycznego przedstawimy w postaci

$$|\psi'\rangle = \mathsf{R}|\psi\rangle, \tag{32.23}$$

a więc jako skutek działania pewnego operatora R (zależnego od kierunku \vec{n} i kąta obrotu φ) na stan $|\psi\rangle$ – sprzed obrotu. Łącząc dwie powyższe relacje mamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle, \qquad (32.24)$$

gdzie $\langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} |$ to bra (w reprezentacji położeniowej) określone przez współrzędne wektora $\vec{\mathbf{r}}' = \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}}$. Formuła (32.24) wyznacza więc operację $\mathbf{R} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ związaną z (indukowaną) obrotem $\mathcal{R}^{-1}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ w przestrzeni \mathbb{R}^3 – przestrzeni położeń. Należy jednak pamiętać, że \mathbf{R} i \mathcal{R} to dwa zupełnie różne obiekty matematyczne. Pierwszy działa w (na ogół nieskończenie wielowymiarowej) przestrzeni Hilberta \mathcal{H} , a drugi w trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej \mathbb{R}^3 .

32.3.2 Własności operatora obrotu

Operator R jest liniowy. Aby to wykazać założymy, że stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją liniową $|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle$, gdzie $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$. Zgodnie z (32.24) mamy więc

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) \rangle$$

$$= \lambda_1 \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \psi_2 \rangle$$

$$= \lambda_1 \langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \psi_2 \rangle$$

$$= \langle \vec{\mathbf{r}} | (\lambda_1 \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \mathbf{R} | \psi_2 \rangle)$$

$$(32.25)$$

Ponieważ $\vec{\mathbf{r}}$ jest dowolny więc

$$\mathbf{R} | \psi \rangle = \mathbf{R} (\lambda_1 | \psi_1 \rangle + \lambda_2 | \psi_2 \rangle) = \lambda_1 \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \mathbf{R} | \psi_2 \rangle,$$
 (32.26)

czyli R rzeczywiście jest operatorem liniowym.

Relacja (32.24) ma zachodzić dla dowolnych ketów, więc wynika z niej relacja dla bra

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} |, \qquad (32.27)$$

która po sprzężeniu przyjmuje postać

$$\mathbf{R}^{\dagger} | \, \vec{\mathbf{r}} \,\rangle \;=\; | \, \mathcal{R}^{-1} \, \vec{\mathbf{r}} \,\rangle. \tag{32.28}$$

Lemat 32.1 Relacja (32.28) jest równoważna relacji

$$\boldsymbol{R} | \, \vec{\mathbf{r}} \,\rangle \; = \; | \, \mathcal{R} \, \vec{\mathbf{r}} \,\rangle. \tag{32.29}$$

Stan $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ odpowiada cząstce zlokalizowanej w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$. Więc (32.29) oznacza, że po obrocie układu, cząstka będzie w punkcie $\vec{\mathbf{r}}' = \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}$, co odpowiada stanowi $|\vec{\mathbf{r}}'\rangle = \mathcal{R}|\vec{\mathbf{r}}\rangle = |\mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}\rangle$.

Dowód. Weźmy relację (32.24), w której położymy $|\psi\rangle = |\vec{\mathbf{r}}_0\rangle$, a zatem mamy

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle = \delta(\mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}_0), \qquad (32.30)$$

co wynika z normowania stanów bazy położeniowej. Delta Diraca nie znika jedynie wtedy, gdy $\mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}_0$, lub na odwrót, gdy $\vec{\mathbf{r}} = \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}_0$, więc

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle = \delta(\vec{\mathbf{r}} - \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}_0) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle.$$
(32.31)

Z dowolności bra $\langle \vec{\mathbf{r}} |$ wynika teza. $\langle \vec{\mathbf{r}} |$ stanowią bazę w przestrzeni bra – rozkład jest jednoznaczny, czyli $\mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle = |\mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}_0 \rangle$, a to jest właśnie teza lematu.

Unitarność

Rozważmy $\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}} \rangle$. Z (32.29) wynika, że

$$\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}} \rangle = \mathbf{R}^{\dagger} | \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}} \rangle. \tag{32.32}$$

Dalej, z (32.28) mamy

$$\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{R} | \vec{\mathbf{r}} \rangle = | \mathcal{R}^{-1} (\mathcal{R} \vec{\mathbf{r}}) \rangle = | \mathcal{R}^{-1} \mathcal{R} \vec{\mathbf{r}} \rangle = | \vec{\mathbf{r}} \rangle.$$
(32.33)

Ponieważ kety $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ stanowią bazę w \mathcal{H} , więc

$$\mathsf{R}^{\dagger} \mathsf{R} = \hat{1}. \tag{32.34}$$

Na odwrót, lecz całkiem analogicznie

$$\mathbf{R} \mathbf{R}^{\dagger} | \mathbf{\vec{r}} \rangle = \mathbf{R} | \mathcal{R}^{-1} \mathbf{\vec{r}} \rangle = | \mathcal{R} \mathcal{R}^{-1} \mathbf{\vec{r}} \rangle = | \mathbf{\vec{r}} \rangle.$$
(32.35)

A zatem otrzymaliśmy

$$\mathbf{R}\mathbf{R}^{\dagger} = \mathbf{R}^{\dagger}\mathbf{R} = \hat{\mathbf{1}}, \tag{32.36}$$

co oznacza, że operator R jest unitarny.

Konsekwencją unitarności operatora R jest zachowanie iloczynu skalarnego w \mathcal{H} . Istotnie, niech $|\psi'\rangle = \mathsf{R}|\psi\rangle$ oraz $|\phi'\rangle = \mathsf{R}|\phi\rangle$, wówczas

$$\langle \psi' | \phi' \rangle = \langle \psi | \mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{R} | \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle.$$
(32.37)

Iloczyny skalarne są amplitudami prawdopodobieństw i służą do przewidywań fizycznych. Niezmienniczość iloczynu skalarnego przy obrotach oznacza, że przewidywania fizyczne w układzie nieobróconym i obróconym są takie same.

32.3.3 Transformacja obserwabli

Analogicznie jak w przypadku amplitud prawdopodobieństwa chcemy, aby wartości oczekiwane obserwabli w obróconym układzie fizycznym były takie same jak w układzie nieobróconym. A więc chcemy, aby

$$\langle \psi' | \hat{Q}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle, \qquad (32.38)$$

gdzie \hat{Q}' oraz \hat{Q} to pewne obserwable po i przed obrotem. Ponieważ $|\psi'\rangle = \mathsf{R}|\psi\rangle$ więc

$$\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle, = \langle \psi | \mathsf{R}^{\dagger} \hat{Q}' \mathsf{R} | \psi \rangle, \qquad (32.39)$$

387

skąd, wobec dowolności keta $|\psi\rangle$ wynika, że

$$\hat{Q} = \mathsf{R}^{\dagger} \hat{Q}' \mathsf{R} \qquad \text{lub} \qquad \hat{Q}' = \mathsf{R} \hat{Q} \mathsf{R}^{\dagger}, \tag{32.40}$$

przy czym druga równość jest konsekwencją unitarności operatora R. Formuły te stanowią prawo transformacji obserwabli \hat{Q} przy obrotach układu fizycznego.

Niech $|\vec{\mathbf{r}}_1\rangle$ i $|\vec{\mathbf{r}}_2\rangle$ oznaczają pewne stany położeniowe w obróconym układzie fizycznym. Zgodnie z (32.29) mamy więc $|\vec{\mathbf{r}}_k\rangle = \mathsf{R}|\vec{\mathbf{r}}_k\rangle = |\mathcal{R}\vec{\mathbf{r}}_k\rangle$. Stosując warunek (32.38) możemy więc napisać

$$\langle \vec{\mathbf{r}}_1' | \hat{Q}' | \vec{\mathbf{r}}_2' \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}}_1 | \hat{Q} | \vec{\mathbf{r}}_2 \rangle.$$
(32.41)

Ale z drugiej strony z (32.40)

$$\langle \vec{\mathbf{r}}_{1}^{\prime} | \hat{Q}^{\prime} | \vec{\mathbf{r}}_{2}^{\prime} \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}}_{1}^{\prime} | \mathbf{R} \hat{Q} \mathbf{R}^{\dagger} | \vec{\mathbf{r}}_{2}^{\prime} \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}}_{1}^{\prime} | \hat{Q} | \mathcal{R}^{-1} \vec{\mathbf{r}}_{2}^{\prime} \rangle, \qquad (32.42)$$

gdzie skorzystaliśmy z (32.27) i (32.28). Prawe strony obu powyższych relacji są ewidentnie zgodne, bo $\vec{\mathbf{r}}'_k = \mathcal{R}\vec{\mathbf{r}}_k$ lub też $\vec{\mathbf{r}}_k = \mathcal{R}^{-1}\vec{\mathbf{r}}'_k$.

32.4 Obroty i momentu pędu

32.4.1 Obrót infinitezymalny

Rozważmy teraz obrót infinitezymalny o kąt $d\varphi$ wokół osi z (zatem $\vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{e}}_z$). Wobec tego funkcja falowa cząstki musi spełniać warunek (32.21)

$$\psi'(\vec{\mathbf{r}}) = \psi \left(\mathcal{R}^{-1}(d\varphi, \vec{\mathbf{e}}_z) \, \vec{\mathbf{r}} \right). \tag{32.43}$$

Obrót infinitezymalny $\mathcal{R}(d\varphi, \vec{\mathbf{e}}_z)$ określony jest formułą (32.16). Ponieważ potrzebny jest nam obrót odwrotny, więc kładziemy $-d\varphi$ zamiast $d\varphi$, a zatem

$$\vec{\mathbf{a}} \xrightarrow{\mathcal{R}^{-1}(d\varphi, \vec{\mathbf{e}}_z)} \vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}} - (\vec{\mathbf{n}} \times \vec{\mathbf{a}}) d\varphi.$$
(32.44)

Dla wektora położenia $\vec{\mathbf{r}} = (x, y, z)$ łatwo obliczyć, że

$$\vec{\mathbf{r}}' = \mathcal{R}^{-1}(d\varphi, \vec{\mathbf{e}}_z) \,\vec{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} x + y \, d\varphi \\ y - x \, d\varphi \\ z \end{pmatrix}$$
(32.45)

Stosując (32.45) możemy (32.43) zapisać w postaci

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x+y\,d\varphi, \, y-x\,d\varphi, \, z).$$
 (32.46)

Interesuje nas przybliżenie liniowe względem kąta obrotu (obrót infinitezymalny), więc rozwijając prawą stronę w szereg Taylora otrzymujemy

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x,y,z) + y \frac{\partial \psi(x,y,z)}{\partial x} d\varphi - x \frac{\partial \psi(x,y,z)}{\partial y} d\varphi$$
$$= \left[1 - \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) d\varphi \right] \psi(x,y,z).$$
(32.47)

Wprowadzamy teraz operator (pomijamy daszek)

$$L_z \equiv L_3 = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \qquad (32.48)$$

za pomocą którego zapisujemy wzór (32.47) w postaci

$$\psi'(x,y,z) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\varphi L_z\right] \psi(x,y,z).$$
(32.49)

Ponieważ posługujemy się reprezentacją położeniową, więc powyższa formuła jest równoważna następującej

$$\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi' \rangle = \langle \vec{\mathbf{r}} | \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\varphi L_z \right) | \psi \rangle, \qquad (32.50)$$

co obowiązuje dla dowolnego
 $\langle \vec{\mathbf{r}} |$. Wobec tego, przy infinitezymalnym obrocie ke
t $| \psi \rangle$ przechodzi w ket $| \psi' \rangle$ dany wzorem

$$|\psi'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\varphi L_z\right) |\psi\rangle.$$
(32.51)

Stąd zaś wynika, że operator infinitezymalnego obrotu (zgodnie z (32.23)) ma postać

$$\mathsf{R}(d\varphi, \vec{\mathbf{e}}_z) = 1 - \frac{i}{\hbar} \, d\varphi \, (\vec{\mathbf{e}}_z \cdot \vec{\mathbf{L}}), \tag{32.52}$$

gdzie oznaczyliśmy $L_z = \vec{\mathbf{e}}_z \cdot \vec{\mathbf{L}}.$

Analogiczne rozważania możemy powtórzyć dla infinitezymalnych obrotów wokół obu pozostałych osi, a wreszcie u
ogólnić na obrót wokół dowolnej osi $\vec{\mathbf{n}}$. Otrzymamy wówczas operator obrotu

$$\mathsf{R}(d\varphi,\vec{\mathbf{n}}) = 1 - \frac{i}{\hbar} \, d\varphi \, (\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}}), \tag{32.53}$$

gdzie operator $\vec{\mathbf{L}}$ ma trzy składowe, to jest $\vec{\mathbf{L}} = (L_x, L_y, L_z)$, dane wzorami

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \qquad (32.54a)$$

$$L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \qquad (32.54b)$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$
(32.54c)

Zauważmy w tym miejscu, że składowe operatora $\vec{\mathbf{L}}$ możemy zapisać za pomocą odpowiednich składowych operatora pędu $p_k = -i\hbar\nabla_k$. A zatem mamy

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x,$$
 (32.55)

co można zapisać jedną, wektorową, formuła

$$\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}, \qquad \text{lub} \qquad L_k = \varepsilon_{kmn} \, x_m \, p_n, \qquad (32.56)$$

Oczywiście więc operator $\vec{\mathbf{L}}$ nazwiemy operatorem (orbitalnego) momentu pędu cząstki. Gdyby układ fizyczny składał się z wielu cząstek musielibyśmy rozważać cały układ i mówić o całkowitym momencie pędu. Oczywiście uzyskane tu określenie momentu pędu (32.54) jest identyczne z rezultatami uzyskanymi w głównej części wykładu na mocy zasady odpowiedniości. Warto jednak podkreślić, że uzyskane tu wyrażenia (32.54) są konsekwencjami własności obrotów.

389

32.4.2 Operator skończonego obrotu i moment pędu

Operator obrotu infinitezymalnego dany jest wzorem (32.53). Możemy bez trudu składać takie obroty, bowiem operator $\vec{\mathbf{L}}$ zawsze komutuje sam ze sobą, a kolejne obroty infinitezymalne są dokonywane wokół tej samej osi. Niech teraz $d\varphi = \varphi/N$, gdzie N jest bardzo dużą liczbą naturalną. Złożenie N obrotów będzie więc obrotem o kąt φ wokół osi $\vec{\mathbf{n}}$

$$\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\varphi}{N}\right) \vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}}\right]^{N}.$$
(32.57)

W granicy gdy $N \to \infty,$ z definicji funkcji wykładniczej, otrzymujemy

$$\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \exp\left[-\frac{i\varphi}{\hbar} \vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}}\right].$$
(32.58)

Operator $\vec{\mathbf{L}}$ jest hermitowski (co łatwo sprawdzić, z definicji (32.54)), operator $\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ jest więc unitarny, jak zresztą być powinno. Co więcej, operator $\vec{\mathbf{L}}$ określa transformację w przestrzeni \mathcal{H} indukowaną przez obroty układu fizycznego, dlatego nazywamy do generatorem obrotów w \mathcal{H} i, jak już wspominaliśmy, utożsamimy z momentem pędu (orbitalnym) pojedynczej cząstki.

Podkreślmy, że formuły (32.52)-(32.58) możemy przyjąć za definicję momentu pędu. Trzeba dobrze sobie uświadomić, które związki są definicjami, a które ich konsekwencjami.

32.4.3 Transformacje obserwabli

Relacja (32.40) mówiąca nam, jak transformują się obserwable, może być zastosowana do obrotu infinitezymalnego. A więc z (32.53) i (32.40) otrzymujemy

$$\hat{Q}' = \mathbf{R}\hat{Q}\mathbf{R}^{\dagger} = \left[1 - \frac{i}{\hbar}\,d\varphi\,(\vec{\mathbf{n}}\cdot\vec{\mathbf{L}})\right]\hat{Q}\,\left[1 + \frac{i}{\hbar}\,d\varphi\,(\vec{\mathbf{n}}\cdot\vec{\mathbf{L}})\right],\tag{32.59}$$

gdzie skorzystaliśmy z hermitowskości $\vec{\mathbf{L}}$. Przy obrotach infinitezymalnych pracujemy z dokładnością liniową względem kąta obrotu, zatem z powyższego otrzymujemy

$$\hat{Q}' = \hat{Q} - \frac{i}{\hbar} d\varphi \left(\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}} \right) \hat{Q} + \frac{i}{\hbar} d\varphi \hat{Q} \left(\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}} \right)$$

$$= \hat{Q} - \frac{i}{\hbar} d\varphi \left[\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}}, \hat{Q} \right],$$
(32.60)

a więc sposób transformacji obserwabli \hat{Q} zależy od jej relacji komutacyjnych z operatorem momentu pędu. Możemy teraz postępować dwojako.

- Jeśli umiemy określić przetransformowaną obserwablę \hat{Q}' bez odwoływania się do relacji (32.60), tj. jeśli umiemy zadać prawo transformacyjne $\hat{Q} \to \hat{Q}'$, wówczas możemy odczytać relacje komutacyjną dla operatorów $\vec{\mathbf{L}}$ i \hat{Q} .
- Możemy postępować odwrotnie. Narzucić relacje komutacyjne i stąd wyprowadzić prawo transformacji obserwabli.

Wprowadziliśmy tu jednak moment pędu $\vec{\mathbf{L}}$ jako generator obrotów (innymi słowy obroty "definiują" $\vec{\mathbf{L}}$), więc pierwsza ścieżka wydaje się być bardziej naturalna.

32.5 Relacje komutacyjne

Obserwable skalarne

Operatory skalarne, są to z definicji operatory niezmiennicze przy obrotach układu fizycznego. A więc

$$\left\{ \hat{A} - \text{skalarny} \right\} \iff \left\{ \hat{A}' = \mathsf{R}\hat{A}\mathsf{R}^{\dagger} = \hat{A} \right\}$$
(32.61)

Oznacza to, że obserwabla skalarna komutuje z operatorem obrotu

$$\left[\mathbf{R}, \hat{A} \right] = 0. \tag{32.62}$$

Ponadto, ze wzoru transformacyjnego (32.60), a także z określenia operatora R , wynika wówczas że

$$\left[\vec{\mathbf{n}}\cdot\vec{\mathbf{L}},\,\hat{A}\right] = 0. \tag{32.63}$$

Biorąc jako wektor $\vec{\mathbf{n}}$ kolejne wektory osi otrzymamy

$$\begin{bmatrix} L_k, \hat{A} \end{bmatrix} = 0, \qquad k = 1, 2, 3.$$
 (32.64)

Operatory skalarne komutują ze składowymi operatora momentu pędu. W szczególności operatory takie jak kwadrat operatora położenia $\hat{\mathbf{R}}^2$, kwadrat operatora pędu $\hat{\mathbf{P}}^2$, iloczyn skalarny operatorów $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}$ komutują ze składowymi momentu pędu

$$\left[L_k, \ \hat{\mathbf{R}}^2\right] = 0, \tag{32.65a}$$

$$\left[L_k, \, \hat{\mathbf{P}}^2\right] = 0, \tag{32.65b}$$

$$\left[L_k, \mathbf{R} \cdot \mathbf{P}\right] = 0. \tag{32.65c}$$

Relacje te można sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, biorąc składowe L_k w/g wzorów (32.54) i wyrażając pozostałe operatory w reprezentacji położeniowej (co zresztą jest zrobione w głównej części wykładu). Podkreślmy jednak, że relacje (32.65) wynikają z niezmienniczości operatorów skalarnych przy obrotach i obowiązują niezależnie od wyboru takiej, czy innej reprezentacji.

W szczególności operator

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2, \tag{32.66}$$

jest operatorem skalarnym, więc musi spełniać regułę

$$[L_k, \mathbf{L}^2] = 0, (32.67)$$

którą także można sprawdzić dokonując odpowiednich (dość żmudnych) obliczeń w reprezentacji położeniowej.

Obserwable wektorowe

Operator wektorowy określimy w następujący sposób. Niech jednostkowy wektor $\vec{\mathbf{u}} \in \mathbb{R}^3$ przy obrocie $\mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})$ przekształca się na $\vec{\mathbf{u}}' = \mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})\vec{\mathbf{u}}$. Operator wektorowy $\vec{\mathbf{A}}$ to taki, którego składowa $A_u = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{u}}$ transformuje się na $A'_u = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{u}}'$. Zapiszmy to stwierdzenie bardziej formalnie

$$\left\{\begin{array}{c} \vec{\mathbf{u}}' = \mathcal{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})\vec{\mathbf{u}} \\ \vec{\mathbf{A}} - \text{wektorowy} \end{array}\right\} \quad \iff \quad A_u = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{u}} \quad \stackrel{R}{\longrightarrow} \quad A'_u = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{u}}'. \tag{32.68}$$

Aby lepiej zrozumieć sposoby transformacji operatorów wektorowych przeprowadzimy dokładniejszą dyskusją pewnego szczególnego przypadku.

Rozważmy obrót infinitezymalny o kąt $d\varphi$ wokół os
ix. Zgodnie z (32.16) mamy wówczas

$$\vec{\mathbf{a}}' = \vec{\mathbf{a}} + (\vec{\mathbf{e}}_x \times \vec{\mathbf{a}}) \, d\varphi. \tag{32.69}$$

Stosując tę relację do wektorów osi otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{e}}_{x}^{\prime} = \vec{\mathbf{e}}_{x} + (\vec{\mathbf{e}}_{x} \times \vec{\mathbf{e}}_{x}) d\varphi = \vec{\mathbf{e}}_{x},
\vec{\mathbf{e}}_{y}^{\prime} = \vec{\mathbf{e}}_{y} + (\vec{\mathbf{e}}_{x} \times \vec{\mathbf{e}}_{y}) d\varphi = \vec{\mathbf{e}}_{y} + \vec{\mathbf{e}}_{z} d\varphi,
\vec{\mathbf{e}}_{z}^{\prime} = \vec{\mathbf{e}}_{z} + (\vec{\mathbf{e}}_{x} \times \vec{\mathbf{e}}_{z}) d\varphi = \vec{\mathbf{e}}_{z} - \vec{\mathbf{e}}_{y} d\varphi.$$
(32.70)

Według określenia (32.68), składowe operatora $\vec{\mathbf{A}}$ transformują się w następujący sposób

$$\vec{\mathbf{A}}_{x}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_{x}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_{x} = \vec{\mathbf{A}}_{x},$$

$$\vec{\mathbf{A}}_{y}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_{y}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot (\vec{\mathbf{e}}_{y} + \vec{\mathbf{e}}_{z} \, d\varphi) = A_{y} + A_{z} \, d\varphi,$$

$$\vec{\mathbf{A}}_{z}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_{z}^{'} = \vec{\mathbf{A}} \cdot (\vec{\mathbf{e}}_{z} - \vec{\mathbf{e}}_{y} \, d\varphi) = A_{z} - A_{y} \, d\varphi.$$
 (32.71)

Z drugiej strony, prawo transformacyjne (32.60) mówi, że (tu $\vec{\mathbf{n}} = \vec{\mathbf{e}}_x$)

$$A'_{j} = A_{j} - \frac{i}{\hbar} d\varphi \left[\vec{\mathbf{e}}_{x} \cdot \vec{\mathbf{L}}, A_{j} \right],$$

$$= A_{j} - \frac{i}{\hbar} d\varphi \left[L_{x}, A_{j} \right], \qquad j = x, y, z.$$
(32.72)

Zestawiając prawe strony przetransformowanych składowych operatora \vec{A} w (32.71) z prawą stroną (32.72), kolejno otrzymujemy

$$A_x = A_x - \frac{i}{\hbar} d\varphi [L_x, A_x], \qquad \Longrightarrow \qquad [L_x, A_x] = 0.$$
(32.73)

Dla drugiej składowej, w analogiczny sposób mamy

$$A_y + A_z \, d\varphi = A_y - \frac{i}{\hbar} \, d\varphi \left[L_x, A_y \right], \quad \Longrightarrow \quad \left[L_x, A_y \right] = i\hbar A_z. \tag{32.74}$$

I wreszcie dla trzeciej składowej dostajemy

$$A_z - A_y \, d\varphi = A_z - \frac{i}{\hbar} \, d\varphi \left[L_x, A_z \right], \quad \Longrightarrow \quad \left[L_x, A_z \right] = -i\hbar A_y. \tag{32.75}$$

Zbierając rezultaty, piszemy

$$\begin{bmatrix} L_x, A_x \end{bmatrix} = 0,$$

$$\begin{bmatrix} L_x, A_y \end{bmatrix} = i\hbar A_z,$$

$$\begin{bmatrix} L_x, A_z \end{bmatrix} = -i\hbar A_y.$$
(32.76)

Bez żadnego trudu powtarzamy takie same rozważania dla przypadku obrotów wokół osi $\vec{\mathbf{n}}=\vec{\mathbf{e}}_y$ i $\vec{\mathbf{n}}=\vec{\mathbf{e}}_z$. Otrzymujemy wówczas relacje komutacyjne

$$\begin{bmatrix} L_y, A_x \end{bmatrix} = -i\hbar A_z, \qquad \begin{bmatrix} L_z, A_x \end{bmatrix} = i\hbar A_y, \\ \begin{bmatrix} L_y, A_y \end{bmatrix} = 0, \qquad \begin{bmatrix} L_z, A_y \end{bmatrix} = -i\hbar A_x, \\ \begin{bmatrix} L_y, A_z \end{bmatrix} = i\hbar A_x. \qquad \begin{bmatrix} L_z, A_z \end{bmatrix} = 0. \qquad (32.77)$$

Dziewięć powyższych relacji komutacyjnych można zapisać jednym wzorem

$$\begin{bmatrix} L_a, A_b \end{bmatrix} = i\hbar \varepsilon_{abc} A_c. \tag{32.78}$$

Uzyskana relacja komutacyjna dla składowych operatora momentu pędu i dowolnego operatora wektorowego pozwala wypisać odpowiednie reguły dla szczególnych przypadków. • Dla operatora położenia $\hat{\mathbf{R}} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$

$$\begin{bmatrix} L_a, x_b \end{bmatrix} = i\hbar \varepsilon_{abc} x_c. \tag{32.79}$$

• Dla operatora pędu $\hat{\mathbf{P}} = (p_x, p_y, p_z) = (p_1, p_2, p_3)$

$$\left[L_a, p_b\right] = i\hbar \varepsilon_{abc} p_c. \tag{32.80}$$

• Dla samego operatora momentu pędu $\vec{\mathbf{L}} = (L_1, L_2, L_3)$

$$\left[L_a, L_b\right] = i\hbar \varepsilon_{abc} L_c. \tag{32.81}$$

Powyższe relacje można sprawdzić w reprezentacji położeniowej. W szczególności warto sprawdzić (co zresztą robimy w głównej części wykładu), że relacja (32.81) jest zgodna z relacją (32.67). Wszystkie uzyskane tu związki komutacyjne są konsekwencją definicji operatora $\vec{\mathbf{L}}$ jako generatora obrotów i własności operatorów przy transformacjach indukowanych obrotem w przestrzeni położeń.

32.6 Uwagi końcowe

32.6.1 Całkowity moment pędu

Przeprowadzona dyskusja dotyczyła pojedynczej (bezspinowej) cząstki. Jej moment pędu $\vec{\mathbf{L}}$ zwany orbitalnym, jest generatorem obrotów, to znaczy przy obrotach przestrzennych stany cząstki transformują się

$$|\psi'\rangle = \mathsf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}})|\psi\rangle, \qquad (32.82)$$

gdzie

$$\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} d\varphi \left(\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{L}}\right)\right].$$
(32.83)

W ogólnym przypadku, układ fizyczny może składać się z wielu cząstek (w tym i takich które posiadają spin). Wówczas musimy posługiwać się całkowitym momentem pędu rozważanego układu. Musimy więc wprowadzić

 $\vec{\mathbf{J}}$ – całkowity moment pędu. (32.84)

Odpowiedni operator obrotu będzie miał wtedy postać

$$\mathbf{R}(\varphi, \vec{\mathbf{n}}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} d\varphi \left(\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{J}}\right)\right].$$
(32.85)

Omówione wyżej własności obrotów pozostaną niezmienione, tyle że operator $\vec{\mathbf{L}}$ musi być zastąpiony przez $\vec{\mathbf{J}}$ – całkowity moment pędu. Oczywiście ogólna teoria obrotów ulega wówczas komplikacji, choć zasadnicze wnioski (np. relacje komutacyjne) pozostają w mocy bez istotniejszych zmian.

32.6.2 Niezmienniczość przy obrotach

Intuicyjnie przewidujemy, że obrót izolowanego układu fizycznego nie powinien prowadzić do zmiany jego własności fizycznych (choć sposób, czy forma opisu po obrocie może być inna niż przed obrotem). Trzeba być jednak ostrożnym, bowiem mogą istnieć transformacje, przy których układ fizyczny ulega jednak zmianie. Niezmienniczość przy obrotach należy więc traktować raczej jako postulat, który jest następnie sprawdzany doświadczalnie. Przyjmijmy, że postulat ten jest spełniony. Przewidywania fizyczne (np. wartości własne obserwabli) dla obserwabli \hat{Q}' powinny być takie same jak dla \hat{Q} – obserwabli przed obrotem. Oczekiwanie to znajduje swój wyraz w fakcie, że operator obrotu **R** jest unitarny.

Co więcej, ewolucja czasowa nie powinna zależeć od obrotu. Oznacza to, że nie ma znaczenia, w której chwili wykonany zostanie obrót. Aby to wyjaśnić przeprowadzimy następujące rozumowanie.

• Układ znajdujący się (w pewnej chwili początkowej) w stanie $|\psi(t_0)\rangle$ został poddany obrotowi tak, że jego stan zmienił się do $|\psi'(t_0)\rangle = \mathbf{R} |\psi(t_0)\rangle$. Stan ten następnie ewoluował do stanu $|\psi'(t)\rangle$. Formalnie zapisując, mamy

$$|\psi(t_0)\rangle \xrightarrow{obrót} \mathsf{R} |\psi(t_0)\rangle = |\psi'(t_0)\rangle \xrightarrow{ewolucja} |\psi'(t)\rangle$$
(32.86)

• Rozpatrzmy teraz odwrotną sekwencję. Układ najpierw ewoluuje od chwili t_0 do chwili t. Wtedy dokonany jest obrót. A więc w tym przypadku

$$|\psi(t_0)\rangle \xrightarrow{ewolucja} |\psi(t)\rangle \xrightarrow{obrót} |\psi"(t)\rangle = \mathsf{R}|\psi(t)\rangle.$$
 (32.87)

Niezmienniczość względem obrotu wymaga, aby oba stany końcowe były jednakowe, to znaczy aby

$$|\psi^{"}(t)\rangle = \mathsf{R}|\psi(t)\rangle = |\psi'(t)\rangle.$$
(32.88)

Załóżmy dalej, że hamiltonia
n \hat{H} badanego (izolowanego) układu fizycznego komutuje z operatorem całkowitego momentu pędu

$$\begin{bmatrix} J_k, \hat{H} \end{bmatrix} = 0, \qquad k = 1, 2, 3.$$
 (32.89)

Oznacza to, że hamiltonian przy infinitezymalnych obrotach jest niezmieniony, a w konsekwencji komutuje z operatorem obrotu skończonego. A zatem

$$\hat{H} \mathsf{R} = \mathsf{R} \hat{H}. \tag{32.90}$$

Inaczej mówiąc, z relacji transformacyjnej (32.40) wynika, że

$$\hat{H}' = \mathsf{R}\hat{H}\mathsf{R}^{\dagger} = \hat{H}. \tag{32.91}$$

Konsekwencją relacji komutacyjnej (32.89) jest więc niezmienniczość hamiltonianu przy obrotach. Oczywiście nasze rozumowanie można odwrócić: hamiltonian niezmienniczy przy obrotach, komutuje z całkowitym momentem pędu układu. Ewolucja w układzie nieobróconym (zależna od \hat{H}) przebiega tak samo jak w układzie obróconym (gdzie $\hat{H}' = \hat{H}$).

Niech teraz układ będący w stanie $|\psi(t)\rangle$ ewolu
uje do chwili $t + \Delta t$. Stosując rozwinięcie w szereg Taylora piszemy więc

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = |\psi(t)\rangle + \Delta t \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle$$

= $|\psi(t)\rangle + \frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle,$ (32.92)

gdzie druga równość wynika z równania Schrödingera.

Zastosujmy powyższy opis w bardziej szczegółowej analizie pierwszego z podanych wyżej scenariuszy. W pewnej chwili t układ fizyczny opisany stanem $|\psi(t)\rangle$ poddany został obrotowi i

znalazł się w stanie $|\psi'(t)\rangle = \mathsf{R}|\psi(t)\rangle$. Następnie (już w układzie obróconym, gdzie $\hat{H}' = \hat{H}$, zgodnie z założeniami (32.89)-(32.91)) ewoluuje do stanu

$$|\psi'(t+\Delta t)\rangle = |\psi'(t)\rangle + \frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H}' |\psi'(t)\rangle$$

= $\mathbf{R} |\psi(t)\rangle + \frac{\Delta t}{i\hbar} \hat{H} \mathbf{R} |\psi(t)\rangle,$ (32.93)

Przechodzimy do drugiego scenariusza. Najpierw mamy ewolucję od chwili t do chwili $t + \Delta t$, a potem dokonujemy obrotu, otrzymując w rezultacie stan

$$\mathsf{R}|\psi(t+\Delta t)\rangle = |\psi'(t+\Delta t)\rangle = \mathsf{R}|\psi(t)\rangle + \frac{\Delta t}{i\hbar} \mathsf{R}\hat{H}|\psi(t)\rangle, \qquad (32.94)$$

Prawe strony dwóch ostatnich równań są równe, bowiem hamiltonian \hat{H} i operator obrotu **R** komutują. A zatem równe są także lewe strony $\mathbf{R} | \psi(t+\Delta t) \rangle = | \psi'(t+\Delta t) \rangle$. co zgodnie z (32.88) oznacza, że układ jest niezmienniczy względem obrotów. Wykazaliśmy więc, że jeśli hamiltonian \hat{h} komutuje z operatorem (całkowitego) momentu pędu, to układ jest niezmienniczy względem obrotów. Innymi słowy, hamiltonian układu izolowanego jest skalarem. Układy oddziałujące nie muszą już mieć tej własności. Co więcej, relacja $[\hat{H}, \vec{\mathbf{J}}] = 0$ oznacza, że moment pędu układu jest stałą ruchu. Podkreślamy raz jeszcze, że mówimy tu o całkowitym momencie pędu.

Omówione w tym rozdziale związki pomiędzy obrotami a momentem pędu układu fizycznego stanowią jedynie bardzo powierzchowny przegląd ogromnego bogactwa bardzo różnorodnych zagadnień. Szczególnie istotne są tu prawa zachowania. W układzie, którego hamiltonian jest skalarem moment pędu jest zachowany, a układ jest niezmienniczy (w omówionym sensie) względem obrotów. Symetria układu daje więc w rezultacie prawa zachowania. Związek ten jest bardzo ogólny i ma dalekosiężne konsekwencje. Samo omówienie (nie wspominając o pełniejszej dyskusji) tych problemów wybiega jednak daleko poza zakres niniejszych wykładów.

395

Rozdział 33

(U.12) Potencjał centralny

33.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej

Rozważmy dwa ciała o masach m_1 i m_2 . Zakładamy, że na ten układ dwóch ciał nie działają żadne siły zewnętrzne, zaś ciała oddziaływują przez pole centralne o energii

$$V \equiv V(\vec{\mathbf{r}}_{12}) = V(\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2). \tag{33.1}$$

Dopuszczamy tu siły newtonowskie działające wzdłuż linii łączącej obie cząstki. Niekoniecznie muszą to być siły centralne zależne tylko od odległości pomiędzy cząstkami.

Hamiltonian takiego układu będzie mieć oczywiście postać



Rys. 33.1: Dwie cząstki i ich położenie względne $\vec{\mathbf{r}}_{12} = \vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2.$

 $H = \frac{\vec{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V(\vec{\mathbf{r}}_{12}), \qquad (33.2)$

gdzie $\vec{\mathbf{p}}_j = m_j \vec{\mathbf{v}}_j = m_j \dot{\vec{\mathbf{r}}}_j$. Hamiltonian ten jest niezależny jawnie od czasu (czas jest zmienną cykliczną), więc energia jest stałą ruchu – jest zachowana. Hamiltonowskie równania ruchu

$$\dot{\vec{\mathbf{r}}}_j = \frac{\vec{\mathbf{p}}_j}{m_j}, \qquad \dot{\vec{\mathbf{p}}}_j = -\nabla V(\vec{\mathbf{r}}_{12}), \qquad (33.3)$$

ze względu na obecność energii potencjalnej nie dają się (w ogólnym przypadku) rozseparować. Powyższy opis wiążemy z układem odniesienia, który nazwiemy laboratoryjnym (LAB).

Aby rozseparować powyższe równania wygodnie jest dokonać przejścia do układu odniesienia związanego ze środkiem masy roz-

ważanego układu dwóch cząstek. Położenie środka masy względem układu LAB dane jest wektorem

$$\vec{\mathbf{R}}_{cm} = \frac{m_1 \vec{\mathbf{r}}_1 + m_2 \vec{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2}.$$
(33.4)

Układ odniesienia związany ze środkiem masy oznaczymy jako CM (*center of mass*). Położenia wyrażone w LAB (tj. $\vec{\mathbf{r}}_1$ i $\vec{\mathbf{r}}_2$) związane są z położeniami $\vec{\mathbf{x}}_1$ oraz $\vec{\mathbf{x}}_2$ w CMS, za pomocą relacji

$$\vec{\mathbf{r}}_{1} = \vec{\mathbf{x}}_{1} + \vec{\mathbf{R}}_{cm} = \frac{m_{2}\vec{\mathbf{r}}_{12}}{m_{1} + m_{2}} + \vec{\mathbf{R}}_{cm}$$
(33.5a)
$$\vec{\mathbf{r}}_{2} = \vec{\mathbf{x}}_{2} + \vec{\mathbf{R}}_{cm} = -\frac{m_{1}\vec{\mathbf{r}}_{12}}{m_{1} + m_{2}} + \vec{\mathbf{R}}_{cm}.$$
(33.5b)



Rys. 33.2: Układ środka masy znajdującego się w punkcie CM. $\vec{\mathbf{R}}_{cm}$ – położenie środka masy względem układu laboratoryjnego (LAB). $\vec{\mathbf{r}}_1$, $\vec{\mathbf{r}}_2$ – położenia cząstek w LAB. $\vec{\mathbf{x}}_1$, $\vec{\mathbf{x}}_2$ – położenia cząstek względem środka masy. Położenie względne cząstek $\vec{\mathbf{r}}_{12} = \vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2 = \vec{\mathbf{x}}_1 - \vec{\mathbf{x}}_2$.

Biorąc pochodne czasowe w relacjach (33.5) obliczamy prędkości cząstek w LAB za pomocą ich odpowiedników w CMS. Następnie budujemy energię kinetyczną, która okazuje się być postaci

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{\mathbf{r}}}_{12}^2 + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{\mathbf{R}}}_{cm}^2, \qquad (33.6)$$

gdzie $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ jest tzw. masą zredukowaną układu dwóch cząstek. Nietrudno sprawdzić, że całkowity pęd obu cząstek w układzie CMS: $m_1 \dot{\vec{x}}_1 + m_2 \dot{\vec{x}}_2 = 0$. Wygodnie jest jednak jako zmienne kanoniczne wybrać:

położenie względne :
$$\vec{\mathbf{r}} \equiv \vec{\mathbf{r}}_{12},$$
 (33.7a)

położenie środka masy :
$$\mathbf{\hat{R}} \equiv \mathbf{\hat{R}}_{cm}$$
. (33.7b)

Odpowiednie pędy kanoniczne otrzymamy przez różniczkowanie energii kinetycznej względem \vec{r} i $\dot{\vec{R}}$

$$\vec{\mathbf{p}} = \mu \dot{\vec{\mathbf{r}}}, = \frac{m_2 \vec{\mathbf{p}}_1 - m_1 \vec{\mathbf{p}}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\mu}{m_1} \vec{\mathbf{p}}_1 - \frac{\mu}{m_2} \vec{\mathbf{p}}_2$$
 (33.8a)

$$\vec{\mathbf{P}} = (m_1 + m_2) \, \dot{\vec{\mathbf{R}}} = \vec{\mathbf{p}}_1 + \vec{\mathbf{p}}_2.$$
 (33.8b)

Energię układu – hamiltonian możemy wówczas zapisać jako

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2M} + V(\vec{\mathbf{r}}),$$
(33.9)

gdzie $M=m_1+m_2$ jest całkowitą masą układu dwóch cząstek. Hamiltonian ten prowadzi do równań ruchu

$$\ddot{\vec{\mathbf{r}}} = -\nabla_{\vec{\mathbf{r}}} V(\vec{\mathbf{r}}), \qquad \ddot{\vec{\mathbf{R}}} = 0.$$
(33.10)

Omówiony w skrócie formalizm pozwala na następujące wnioski:

- Z drugiego równania (33.10) wynika, że $\vec{\mathbf{R}} = const.$, co oznacza, że ruch środka masy jest jednostajny, prostoliniowy (na układ nie działają żadne siły zewnętrzne. Fakt ten wynika także ze stwierdzenia, że zmienna kanoniczna $\vec{\mathbf{R}}$ jest cykliczna (nie występuje w hamiltonianie), więc odpowiadający jej pęd kanoniczny jest stałą ruchu.
- Układ CMS porusza się ruchem jednostajnym względem LAB. Jeśli więc LAB był układem inercjalnym, to takim też jest CMS.
- Wyrażenie $\vec{\mathbf{P}}^2/2M$ jest energią kinetyczną układu jako całości. W myśl poprzedniego punktu jest to stała. A więc drugi składnik hamiltonianu (33.9) jest stałą, nie wpływa na kształt równań ruchu i dlatego też, bez straty ogólności, można go pominąć, pisząc

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\vec{\mathbf{r}}).$$
(33.11)

Innymi słowy jest to hamiltonian układu dwóch cząstek w inercjalnym układzie odniesienia jakim jest CMS. Oczywiście w tym układzie środek masy spoczywa.

• Hamiltonian (33.11) opisuje ruch fikcyjnej cząstki względem nieruchomego centrum siły. Jest on energią ruchu względnego. Rozwiązując problem ruchu względnego w CMS i dokonując odpowiednich transformacji, możemy ponownie wrócić do układu LAB.

33.2 Model molekuły dwuatomowej. Potencjał Kratzera

33.2.1 Wprowadzenie

Jednym z modeli potencjału oddziaływania dwóch atomów tworzących molekułę jest tzw. potencjał Kratzera

$$V(r) = -2V_0 \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2}\right), \qquad (33.12)$$



 ${\bf Rys.}$ 33.3: Potencjał Kratzera

gdzie V_0 i *a* są stałymi dodatnimi. Jest to dość uproszczony model, bowiem nie opisuje on wewnętrznej struktury atomów. Są tu one "w przybliżeniu" cząstkami punktowymi o masach m i M. Potencjał ten można stosować do opisu molekuł, w których jeden z atomów jest znacznie cięższy (np. molekuła jodowodoru HJ). Wówczas masa zredukowana układu $\mu = mM/(M+m)$ praktycznie pokrywa się z masą lżejszego atomu. Cięższy atom leży wówczas w środku układu współrzędnych i (z dobrym przybliżeniem) jest nieruchomy. Założenie $M \gg m$ nie jest jednak konieczne i będziemy się posługiwać masą zredukowana μ opisując molekułę w układzie środka masy. Nie będziemy tu wnikać w przesłanki fizyczne pozwalające wyprowadzić, czy też uzasadnić postać potencjału (33.12). Przyjmiemy, że potencjał ten może być

modelem oddziaływania międzyatomowego w molekule dwuatomowej. Zajmiemy się rozwiązywaniem odpowiedniego równania Schrödingera. Problem ma oczywiście symetrię sferyczną, więc stosować będziemy radialne równanie Schrödingera. Zanim tym się zajmiemy poczynimy kilka uwag na temat potencjału (33.12). Parametry określające potencjał Kratzera można powiązać (co omówimy dokładniej nieco dalej) z następującymi wielkościami fizycznymi

• częstością drgań molekuły

$$\omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}},\tag{33.13}$$

gdzie μ masa zredukowana dwóch atomów $\mu = mM/(M+m);$

• momentem bezwładności molekuły

$$I = \mu a^2, \tag{33.14}$$

przy czym można pokazać, że w realnych wypadkach doświadczalnych zachodzi nierówność

$$I\omega = \sqrt{2V_0 \,\mu \, a^2} \gg \hbar. \tag{33.15}$$

Potencjał Kratzera ma oczywiste własności

$$\lim_{r \to 0} V(r) = +\infty,$$

$$\lim_{r \to \infty} V(r) = 0.$$
(33.16)

Co więcej, potencjał ten ma minimum, bowiem pochodna

$$\frac{dV(r)}{dr} = -2V_0 \left(-\frac{a}{r^2} + \frac{a^2}{r^3} \right)
= 2V_0 \frac{a}{r^2} \left(1 - \frac{a}{r} \right),$$
(33.17)

znika w punkcie r = a. Wartość V(r) w minimum wynosi $V(a) = -V_0$ (patrz rysunek). Fakty te określają sens fizyczny parametrów (stałych) V_0 i a. Są one wyznaczane doświadczalnie, ich konkretne wartości zależą od tego jakie atomy (jakich pierwiastków chemicznych) wchodzą w skład badanej molekuły.

33.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Potencjał Kratzera jest potencjałem centralnym, więc stosują się do niego wszelkie poczynione uprzednio uwagi. Równanie Schrödingera w układzie środka masy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\,\psi(\vec{\mathbf{r}}),\tag{33.18}$$

sprowadza się do równania radialnego (14.48), tj.

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + 2V_0 \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0.$$
(33.19)

Pełna funkcja falowa (we współrzędnych sferycznych) jest postaci

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(r,\theta,\varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (33.20)$$

przy czym funkcja radialna u(r) musi spełniać warunek

$$u(r) \xrightarrow[r \to 0]{} 0. \tag{33.21}$$

Funkcja radialna u(r) na pewno będzie zależeć od orbitalnej liczby kwantowej l, a także (jak się spodziewamy) od jeszcze jakieś innej. Na razie jednak nie zaznaczamy jawnie tych zależności.

400

Zmienne bezwymiarowe

Zanim przystąpimy do rozwiązania równania radialnego, dokonamy zamiany zmiennych. Wprowadzamy bezwymiarową zmienną

$$x = \frac{r}{a} \implies \frac{d}{dr} = \frac{1}{a}\frac{d}{dx} \implies \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{a^2}\frac{d^2}{dx^2}.$$
 (33.22)

Równanie radialne zapisane w zmiennej \boldsymbol{x} przyjmuje postać

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left[\frac{2\mu a^2 E}{\hbar^2} + 2\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^2}\right) - \frac{l(l+1)}{x^2}\right] u(r) = 0.$$
(33.23)

Wygodnie jest wprowadzić dodatkowe (bezwymiarowe) wielkości pomocnicze

$$\beta^2 = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \quad \text{oraz} \quad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \quad (33.24)$$

Liczba γ^2 jest – w myśl poczynionych założeń dodatnia, więc $\gamma \in \mathbb{R}$. Znak parametru β^2 zależy od znaku energii E. Stany związane (do badania których się tutaj ograniczamy) odpowiadają energii ujemnej E = -|E|. Wówczas wielkość β^2 jest dodatnia i możemy napisać

$$\beta = \sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} |E|} > 0, \qquad (33.25)$$

co automatycznie ustala znak liczby β . Stosując wprowadzone oznaczenia w równaniu (33.23) sprowadzamy radialne równanie Schrödingera do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left[-\beta^2 + \frac{2\gamma^2}{x} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} \right] u(r) = 0.$$
(33.26)

Musimy teraz rozwiązać to równanie.

Rozwiązania asymptotyczne dla $x\gg 1$

Dla dostatecznie dużych wartości argumentu x możemy w równaniu (33.26) zaniedbać człony zawierające x w mianownikach. Równanie to redukuje się wtedy do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \beta^2 u(r) \approx 0.$$
 (33.27)

Rozwiązanie tego równania jest następujące (co łatwo sprawdzić)

$$u(x) \xrightarrow[x \gg 1]{} e^{\beta x} + e^{-\beta x}.$$
(33.28)

Ponieważ β jest parametrem dodatnim, więc rozwiązanie $e^{\beta x}$ jako nienormowalne możemy odrzucić. Wobec tego oczekujemy, że radialna funkcja falowa dla dużych x to

$$u(x) \xrightarrow[x \gg 1]{} e^{-\beta x}.$$
(33.29)

Rozwiązania asymptotyczne dla $x \to 0$

W tym przypadku dominuje człon zawierający x^{-2} . Równanie (33.26) sprowadza się więc do

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} u(r) = 0.$$
(33.30)

Rozwiązania szukamy teraz w postaci $u(x)=x^s.$ Postulat ten, po podstawieniu do (33.30) daje związek

$$s(s-1) - (\gamma^2 + l(l+1)) = 0.$$
(33.31)

Jest to trójmian kwadratowy względem niewiadomej s. Jego rozwiązania to

$$s_{\pm} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}.$$
 (33.32)

Parametr γ jest dodatni, więc wyrażenie pod pierwiastkiem jest większe niż $\frac{1}{2}$. Wobec tego rozwiązanie, w którym $s_- < 0$, jest fizycznie niedopuszczalne, bo jest rozbieżne w zerze. A zatem jedynie możliwe jest rozwiązanie z s_+ , bowiem zapewnia, że funkcja radialna znika w zerze. Wobec tego dla małych odległości międzyatomowych radialna funkcja falowa powinna zachowywać się jak

$$u(x) \xrightarrow[x \to 1]{} x^{s}, \quad \text{gdzie} \quad s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^{2} + (l + \frac{1}{2})^{2}} > 1.$$
 (33.33)

Równanie dla pomocniczej funkcji f(x)

Biorąc pod uwagę zachowanie asymptotyczne (33.29) i (33.33) szukamy funkcji radialnej u(x)w postaci

$$u(x) = x^{s} e^{-\beta x} f(x), (33.34)$$

gdzie f(x) jest funkcją nieznaną. Musi ona jednak zachowywać się "przyzwoicie", aby nie popsuć przedyskutowanych wyżej zachowań asymptotycznych. Poszukiwana funkcja f(x) musi spełniać równanie, które znajdujemy, podstawiając postulat (33.34) do równania radialnego (33.26). Wy-konując niezbędne różniczkowania i skracając czynnik $x^{s-1} e^{-\beta x}$ otrzymujemy

$$x \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + (2s - 2\beta x) \frac{df(x)}{dx} + (2\gamma^2 - 2\beta s) f(x) = 0.$$
(33.35)

Równanie to przypomina konfluentne równanie hipergeometryczne. Aby lepiej to zobaczyć, dokonamy ponownie zamiany zmiennej. Tym razem wprowadzamy

$$\xi = 2\beta x \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{d}{dx} = 2\beta \frac{d}{d\xi} \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{d^2}{dx^2} = 4\beta^2 \frac{d^2}{d\xi^2}. \tag{33.36}$$

Po prostych przekształceniach, z (33.35) dostajemy

$$\xi \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} + (2s - \xi) \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi} - \left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}\right) f(\xi) = 0.$$
(33.37)

Rzeczywiście więc mamy równanie konfluentne hipergeometryczne (patrz *Dodatki matematyczne*) z parametrami

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta}, \qquad \text{oraz} \qquad c = 2s.$$
 (33.38)

Możemy skorzystać ze znanych rozwiązań (A.2) pisząc (wracając od razu do zmiennej x)

$$f(x) = A_{1}F_{1}\left(s - \frac{\gamma^{2}}{\beta}, 2s, 2\beta x\right) + B x^{1-2s} {}_{1}F_{1}\left(s - \frac{\gamma^{2}}{\beta} - 2s, 2 - 2s, 2\beta x\right),$$
(33.39)

gdzie do stałej B wciągnęliśmy czynnik $(2\beta)^{1-2s}$. Drugi składnik rozwiązania po podstawieniu do (33.34) wyprodukuje czynnik $x^s x^{1-2s} = x^{1-s}$. Ponieważ s > 1, więc czynnik taki da osobliwe zachowanie funkcji u(x) w okolicach zera. Wobec tego ta część rozwiązania jest niefizyczna. Trzeba więc przyjąć B = 0, dzięki czemu w (33.39) zostaje tylko pierwszy składnik. Tak obliczoną funkcję f(x) podstawiamy do (33.34) otrzymując funkcję radialną w postaci

$$u(x) = A x^{s} e^{-\beta x} {}_{1}F_{1}\left(s - \frac{\gamma^{2}}{\beta}, 2s, 2\beta x\right)$$
(33.40)

Konieczna jest dalsza dyskusja uzyskanego rozwiązania. Wynika to stąd, że dla dużych argumentów konfluentna funkcja hipergeometryczna (patrz (A.9)) zachowuje się jak

$${}_{1}F_{1}(a,c,2\beta x) \xrightarrow[x \to \infty]{} (2\beta x)^{a-c} e^{2\beta x}, \qquad (33.41)$$

co w zestawieniu z (33.40) sprawia, że dla dużych x-ów funkcja radialna rozbiega jak $e^{\beta x}$ i tym samym jest nienormowalna. Jedyną możliwością jest zredukowanie konfluentnej funkcji hipergeometrycznej do wielomianu. Zachodzi to wtedy, gdy jej pierwszy parametr jest niedodatnią liczbą całkowitą, to jest gdy

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n,$$
 gdzie $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (33.42)

Warunek ten omówimy nieco dalej. Warto jednak zauważyć, że radialna funkcja falowa zależy teraz od dwóch liczb kwantowych: od l (poprzez parametr s) i od wprowadzonej tu liczby n – radialnej liczby kwantowej.

33.2.3 Pełna funkcja falowa

Pełna funkcja falowa dla molekuły (w układzie środka masy i we współrzędnych sferycznych) ma postać (33.20), Przy czym funkcja radialna dana jest w (33.40). Łącząc te wyniki i wracając do wyjściowych zmiennych mamy

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r} A \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^{s} \times {}_{1}F_{1}\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (33.43)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy liczby kwantowe od których zależy funkcja falowa. Możemy jeszcze przedefiniować stałą normalizacyjną A wciągając do niej wszelkie stałe parametry, wówczas pełna funkcja falowa przyjmuje postać

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_{1}F_1\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta,\varphi), \qquad (33.44)$$

Przypominamy ponadto, że

$$\beta^2 = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \qquad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \qquad (33.45a)$$

oraz

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}.$$
 (33.45b)

Radialna liczba kwantowa n jest związana z pozostałymi parametrami poprzez relację (33.42), co musimy jeszcze przedyskutować.

33.2.4 Kwantowanie energii

Wyrażenie ścisłe

Warunek (33.42) określający dopuszczalne fizycznie funkcje falowe (przy nieujemnych n)

$$\frac{\gamma^2}{\beta} - s = n, \tag{33.46}$$

określa również dozwolone energii molekuły bowiem parametr β zależy od energii. Istotnie, biorąc go z(33.25)dostajemy

$$\gamma^2 \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 |E|}} = n + s. \tag{33.47}$$

Analizujemy z założenia tylko stany związane, dla których energia jest ujemna, więc rozwikłując powyższą formułę mamy

$$E_{nl} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \cdot \frac{\gamma^4}{(n+s)^2}.$$
(33.48)

W myśl wprowadzonych oznaczeń (33.24) mamy $\hbar^2 \gamma^2/2\mu a^2 = V_0$, więc wstawiając s dane w (33.33) ostatecznie piszemy

$$E_{nl} = -V_0 \gamma^2 \left[n + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{-2}$$

= $-V_0 \left[\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{\gamma^2} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} \right]^{-2}$ (33.49)

Stan podstawowy molekuły dwuatomowej, tj. stan o najniższej energii odpowiada liczbom kwantowym n=l=0.Jego energia wynosi

$$E_{00} = -V_0 \left[\frac{1}{2\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right]^{-2} = -E_{dis}.$$
(33.50)

Rozerwanie wiązania międzyatomowego wymaga dostarczenia molekule właśnie takiej energii. Jest to więc, innymi słowy, energia dysocjacji molekuły.

Powyższe wyniki są ścisłe, w tym sensie, że w ramach naszego modelu nie poczyniliśmy żadnych dodatkowych założeń upraszczających. Otrzymane poziomy energetyczne, są numerowane liczbami kwantowymi n i l, które są nieujemnymi liczbami całkowitymi. Dla danego l, magnetyczna liczba kwantowa m przyjmuje (2l + 1) dozwolonych wartości i tyle też wynosi degeneracja poziomu E_{nl} . Jest to, jak wiemy, degeneracja o charakterze zasadniczym, typowa dla układów fizycznych ze sferycznie symetrycznym potencjałem.

Wyrażenie przybliżone

Zauważmy teraz, że założenia (33.15) wynika oszacowanie

$$\frac{I\omega}{\hbar} = \sqrt{2V_0 \frac{\mu a^2}{\hbar^2}} = \gamma \gg 1, \qquad (33.51)$$

które przyjmiemy na razie "na wiarę", a które uzasadnimy nieco dalej. Założymy jeszcze, że liczby kwantowe n i l są niezbyt duże, tak że spełnione są warunki dodatkowe

$$\frac{n+\frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1, \qquad \text{oraz} \qquad \frac{l+\frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1. \tag{33.52}$$

Przy tych założeniach możemy rozwinąć wyrażenie (33.49) dla energii molekuły rozwinąć w szereg. Najpierw rozwiniemy pierwiastek, korzystając ze wzoru $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8$. Otrzymujemy wówczas

$$E_{nl} \approx -V_0 \left[1 + \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{8\gamma^4} \right]^{-2}.$$
(33.53)

Zgodnie z poczynionymi założeniami, wszystkie wyrazy (za wyjątkiem jedynki) są bardzo małe. Możemy ponownie rozwinąć w szereg. Musimy jednak być ostrożni. Chcemy bowiem dokonać obliczeń z dokładnością do wyrazów rzędu γ^{-3} . Wobec tego że mamy tu składniki rzędu γ^{-1} musimy w rozwinięciu uwzględnić wyrazy trzeciego rzędu. Korzystamy teraz z rozwinięcia (1 + x)⁻² $\approx 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3$. Stosując je do (33.53) dostajemy

$$E_{nl} \approx -V_0 \left[1 - 2 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right) + 3 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^2 - 4 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^3 \right].$$
(33.54)

Wykonujemy teraz wszelkie niezbędne mnożenia i potęgowania, pozostawiamy jednak wyrazy co najwyżej rzędu $\gamma^{-3}.$ W rezultacie otrzymujemy

$$E_{nl} \approx -V_0 + V_0 \left[\frac{2(n+\frac{1}{2})}{\gamma} + \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{\gamma^2} - \frac{3(n+\frac{1}{2})^2}{\gamma^2} - \frac{3(n+\frac{1}{2})^2}{\gamma^2} - \frac{3(n+\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2})^2}{\gamma^3} + \frac{4(n+\frac{1}{2})^3}{\gamma^3} \right].$$
(33.55)

Z wyrażenia tego bez trudu otrzymujemy przybliżoną wartość energii dysocjacji

$$E_{dis} = -E_{00} \approx V_0 - \frac{V_0}{\gamma} + \frac{V_0}{2\gamma^2} - \frac{V_0}{8\gamma^3}, \qquad (33.56)$$

co można także otrzymać dokonując rozwinięcia ścisłej formuły (33.50).

W uzyskanych przybliżeniach dla energii molekuły pierwszy wyraz jest równy minimalnej wartości energii potencjalnej. Wskazuje to, że dokonaliśmy rozwinięcia w otoczeniu minimum energii potencjalnej $V_{min} = -V_0$. Rozważymy to teraz dokładniej.

33.2.5 Rozwinięcie potencjału w otoczeniu $r_{min} = a$

Potencjał Kratzera (33.12) możemy przepisać w postaci

$$V(r) = -2 V_0 \left[\frac{a}{a + (r - a)} - \frac{a^2}{2 [a + (r - a)]^2} \right]$$

= $-2 V_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{r - a}{a}} - \frac{1}{2 [1 + (\frac{r - a}{a})]^2} \right].$ (33.57)

Oczywiście (r-a) jest odchyleniem odległości pomiędzy atomami tworzącymi molekułę od wartości $r_{min} = a$, której odpowiada minimalna wartość potencjału. Wprowadźmy teraz odchylenie bezwymiarowe y i przyjmijmy, że jest ono małe, to jest

$$y = \frac{r-a}{a}, \qquad \text{oraz} \qquad y \ll 1.$$
 (33.58)

Potencjał Kratzera (33.57) zapiszemy za pomocą zmiennej \boldsymbol{y}

$$V(r) = -2V_0 \left[\frac{1}{1+y} - \frac{1}{2(1+y)^2} \right].$$
(33.59)

Oba ułamki dla małych yrozwijamy w szeregi z dokładnością d
o y^2 i otrzymujemy

$$V(r) = -2 V_0 \left[\left(1 - y + y^2 \right) - \frac{1}{2} \left(1 - 2y + 3y^2 \right) \right]$$

= $-V_0 + V_0 y^2 = -V_0 + V_0 \frac{(r-a)^2}{a^2}.$ (33.60)

Widzimy więc, że potencjał Kratzera w otoczeniu minimum zachowuje się podobnie do potencjału oscylatora harmonicznego $V_{osc} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2 (r-a)^2$. Porównując to z wyrażeniem (33.60) odczytujemy

$$\frac{V_0}{a^2} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \qquad \text{skąd wynika} \qquad \omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}}, \qquad (33.61)$$

co oczywiście uzasadnia notację (33.13) wprowadzoną na początku naszych rozważań. Uzyskane przybliżenie harmoniczne nie powinno być niczym nieoczekiwanym. Każdą krzywą w okolicach jej minimum można bowiem przybliżyć parabolą.

Potencjał oscylatora wyznacza poziomy energetyczne rozłożone w równych odległościach wynoszących $\hbar\omega$. Przybliżenie potencjału Kratzera przez potencjał oscylatora jest dobre tylko w niewielkim otoczeniu minimum. Oczekujemy więc, że głębokość minimum powinna być duża w porównaniu z odległościami pomiędzy (przybliżonymi) poziomami oscylatorowymi. A więc powinna zachodzić relacja

$$\hbar\omega \ll V_0$$
 to znaczy $\sqrt{\frac{2\hbar^2 V_0}{\mu a^2}} \ll V_0.$ (33.62)

Oczywiście relacja ta jest równoważna następującej

$$1 \ll \sqrt{\frac{\mu a^2 V_0}{2\hbar^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \frac{\gamma}{2}, \tag{33.63}$$

a zatem oszacowanie $\gamma \gg 1$ (por (33.51)) wynika nie tylko z doświadczenia, ale także z przybliżenia harmonicznego. Mówiąc inaczej, możemy stwierdzić, że doświadczenie potwierdza stosowalność przybliżenia harmonicznego.

33.2.6 Dyskusja przybliżonego wyrażenia dla E_{nl}

Przybliżone wyrażenie (33.55) możemy teraz zapisać inaczej. Z (33.61) mamy $\omega^2=2V_0/\mu a^2$ oraz $I=\mu a^2,$ więc

$$V_0 = \frac{1}{2}I\omega^2 \tag{33.64a}$$

oraz

$$\gamma = \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2} \frac{I\omega^2}{2}} = \frac{I\omega}{\hbar}.$$
(33.64b)

Za pomocą tych oznaczeń możemy zapisać E_{nl} w postaci

$$E_{nl} \approx -V_0 + \frac{I\omega^2}{2} \left[\frac{2\hbar}{I\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{I^2\omega^2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{3\hbar^2}{I^2\omega^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{3\hbar^3}{I^2\omega^3} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3\hbar^3}{I^3\omega^3} \left(n + \frac{1}{2} \right)^3 \right].$$

$$\approx -V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3\hbar^3}{I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right)^3. \tag{33.65}$$

Wyrażenie składa się z sześciu członów, które teraz po kolei omówimy.

- Pierwszy składnik to minimalna wartość potencjału $-V_0 = -\frac{1}{2}I\omega^2$. Nie jest on bezpośrednio mierzalny w doświadczeniach typu spektroskopowego. Przy przejściach pomiędzy poziomami (przy obliczaniu różnic energii $\Delta E = E_{n'l'} E_{nl}$) zawsze się on znosi.
- Drugi składnik $\hbar\omega(n+\frac{1}{2})$ jest energią drgań harmonicznych molekuły wzdłuż osi łączącej atomy. Liczbę kwantową n nazywamy dlatego liczbą oscylacyjną. Składnik ten jest dodatni, więc wzbudzenia oscylacyjne podnoszą energię molekuły.
- Trzeci składnik o postaci

$$\frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \frac{\hbar^2}{8I}$$
(33.66)

wiążemy z energią rotacji molekuły wokół jej środka masy. Liczbę l nazywamy wówczas rotacyjną (zamiast orbitalna). I ten składnik jest dodatni, więc także podnosi energię.

- Czwarty człon $-3\hbar^2(n+\frac{1}{2})^2/2I$ jest ujemny. Prowadzi on do obniżenia energii drgań molekuły. Jest to typowy człon anharmoniczny, jest to poprawka do przybliżenia harmonicznego, bowiem potencjał Kratzera tylko w bardzo małym otoczeniu minimum jest harmoniczny.
- Człon piąty o postaci $-3\hbar^3(n+\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2})^2/2I^2\omega$ opisuje sprzężenie pomiędzy oscylacjami a rotacją molekuły. Jest to znowu odzwierciedlenie faktycznej anharmoniczności potencjału Kratzera.
- I wreszcie człon szósty

$$\frac{2\hbar^3}{I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 = \frac{4\hbar}{3I\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2.$$
(33.67)

Pierwszy czynnik $4\hbar/3I\omega \ll 1$ (zgodnie z założeniem), zaś $(n+\frac{1}{2})$ jest niewielkie. Widzimy więc, że szósty składnik energii jest kolejną poprawką anharmoniczną, na dodatek znacznie mniejszą niż poprawka kwadratowa dana czwartym członem. Zazwyczaj więc ten ostatni składnik energii można zaniedbać.

W świetle tej dyskusji przybliżoną energię molekuły (w modelu Kratzera) zapiszemy w postaci

$$E_{nl} \approx -V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^2}{2I} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \qquad (33.68)$$

choć przybliżenie to jest nieco "gorsze" niż rezultat (33.65).

Przypomnijmy, że rozważania powyższe są słuszne dla liczb kwantowych $(n + \frac{1}{2})$ i $(l + \frac{1}{2})$ małych w porównaniu z parametrem $\gamma = I\omega/\hbar$. Nasze przybliżenie, a także i jego dyskusja zawodzą dla dużych wzbudzeń. Wtedy trzeba posługiwać się ścisłym wzorem (33.49).

33.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym

Wartość oczekiwana $\langle \, r \, \rangle$ w stanie podstawowym jest po prostu średnią odległością między dwoma atomami tworzącymi niewzbudzoną molekułę. Wartość ta wynosi

$$\langle r \rangle = \langle \psi_{000} | r | \psi_{000} \rangle = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \ \psi_{000}^*(r, \theta, \varphi) \ r \ \psi_{000}(r, \theta, \varphi), \tag{33.69}$$

gdzie musimy podstawić funkcję falową wynikającą z (33.43) lub (33.44). Aby tego dokonać, musimy ją jawnie skonstruować i unormować.

Funkcja falowa stanu podstawowego

Na podstawie wzoru (33.44), w którym kładziem
yn=l=m=0. Parametrswynosi wówczas
 $s=\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+1/4}.$ Mamy więc

$$\psi_{000}(r,\theta,\varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_{1}F_{1}\left(0, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{00}(\theta,\varphi), \qquad (33.70)$$

Konfluentna funkcja hipergeometryczna z pierwszym argumentem równym niedodatniej liczbie całkowitej jest, jak wiadomo, wielomianem. W rozważanym przypadku redukuje się do wielomianu stopnia zerowego, jest więc tożsamościowo równa 1 (patrz także (A.6)). Harmonika sferyczna $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$. Wobec tego funkcja falowa ma postać

$$\psi_{000}(r,\theta,\varphi) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right)$$
(33.71)

i jej normowanie nie przedstawia problemu. Obliczamy więc całkę

$$1 = \int d\Omega \int_{0}^{\infty} r^{2} dr |\psi_{000}|^{2}$$

= $\frac{|A|^{2}}{4\pi} \int d\Omega \int_{0}^{\infty} r^{2} dr r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right)$
= $|A|^{2} \int_{0}^{\infty} dr r^{2s} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right)$
= $|A|^{2} \Gamma(2s+1) \left(\frac{2\beta}{a}\right)^{-2s-1},$ (33.72)

bowiem całka kątowa jest trywialna, zaś całkę radialną bierzemy z tablic. Do obliczenia wartości oczekiwanej (33.69) potrzebujemy właśnie $|A|^2$, więc nie musimy zajmować się fazą stałej normalizacyjnej i po prostu mamy

$$|A|^2 = \frac{1}{\Gamma(2s+1)} \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{-2s-1}.$$
(33.73)

Obliczenia wartości oczekiwanej odległości międzyatomowej nie przedstawiają teraz żadnych poważniejszych trudności. Do wzoru (33.69) podstawiamy funkcję falową daną w (33.71) i otrzymujemy

$$\langle r \rangle = \frac{|A|^2}{4\pi} \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \ r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) r$$

$$= |A|^2 \int_0^\infty dr \ r^{2s+1} \ \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right)$$

$$= |A|^2 \Gamma(2s+2) \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{2s+2},$$

$$(33.74)$$

Biorąc teraz $|A|^2$ daną w (33.73) dostajemy

$$\langle r \rangle = \frac{\Gamma(2s+2)}{\Gamma(2s+1)} \cdot \frac{a}{2\beta} = a \frac{2s+1}{2\beta}$$
(33.75)

Rozważamy tutaj stan podstawowy molekuły, w którym n = 0. Z warunku kwantowania (33.46) wynika, dla tego przypadku, że $\gamma^2 = s\beta$. Dzięki temu z (33.75) eliminujemy parametr β , a zatem

$$\langle r \rangle = a \frac{2s^2 + s}{2\gamma^2}. \tag{33.76}$$

Następnie podstawiamy $s=\frac{1}{2}+\sqrt{\gamma^2+1/4}$ i porządkujemy otrzymane wyrażenie

$$\langle r \rangle = \frac{a}{2\gamma^2} \left[2 \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right)^2 + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right]$$

= $a \left[1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right],$ (33.77)

co stanowi wynik ścisły. Tak jak poprzednio przyjmujemy, że parametr $\gamma \gg 1$ i rozwijamy w szereg wyrażenie pod pierwiastkiem

$$\langle r \rangle \approx a \left[1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \left(1 + \frac{1}{8\gamma^2} \right) \right]$$
$$\approx a + \frac{3a}{2\gamma} \left(1 + \frac{1}{2\gamma} \right) = a + \frac{3a\hbar}{2I\omega} \left(1 + \frac{1}{2I\omega} \right),$$
(33.78)

gdzie podstawiliśmy $\gamma = I\omega/\hbar$, (patrz (33.51). Obliczona wartość $\langle r \rangle$ jest średnią odległością pomiędzy atomami tworzącymi molekułę. jest ona nieco większa niż odległość *a* odpowiadająca minimum energii potencjalnej.

Rozdział 34

(U.13) Atom wodoropodobny

34.1 Model Bohra – przypomnienie

Zaznaczmy na wstępie (o czym już wspominaliśmy w kontekście zasady nieoznaczoności), że model Bohra jest niezgodny z przewidywaniami mechaniki kwantowej. Jest on jednak znaczący ze względów historycznych, a ponadto daje pewne intuicyjne pojęcie o budowie atomu. Rzeczą zdumiewającą jest natomiast, że mimo swej błędności, niektóre wyniki otrzymane w ramach modelu Bohra są identyczne ze ścisłymi wynikami mechaniki kwantowej.

34.1.1 Postulaty Bohra

Model Bohra opisuje atom wodoropodobny, to jest atom złożony z jądra o ładunku Ze wokół którego krąży pojedynczy elektron. Model ten bazuje na dwóch następujących założeniach.

• Elektron porusza się po orbicie kołowej wokół jądra (mamy tu więc pojęcie trajektorii – niedozwolone na gruncie mechaniki kwantowej !!!). Siła Coulomba jest siłą dośrodkową (ruch w układzie środka masy)

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{\beta}{r^2}.$$
(34.1)

Energia elektronu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 - \frac{\beta}{r}.$$
 (34.2)

• Postulat Bohra: moment pędu elektronu na orbicie kołowej jest wielokrotnością stałej Plancka \hbar

$$L = \mu v r = n\hbar$$
 gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$ (34.3)

Podkreślmy, że pierwsze założenie jest czysto klasyczne. Drugie – postulat Bohra, określa procedurę kwantowania. Jednakże postulat ten znikąd nie wynika, jest postulatem typu *ad hoc*.

Warto także zauważyć, że możemy postulat (34.3) zapisać

$$2\pi r = n\frac{h}{mv} = n\frac{h}{p} = n\lambda, \qquad (34.4)$$

gdzie skorzystaliśmy z kolei z hipotezy de Broglie'a. Warunek ten oznacza, że obwód orbity jest pełną wielokrotnością długości fali związanej z elektronem. Innymi słowy, na orbicie kołowej tworzy się fala stojąca. Tego stwierdzenia Bohr jednak nie mógł podać, bowiem hipoteza de Broglie'a jest historycznie późniejsza.

34.1.2 Obliczenia E_n i r_n

W ramach modelu Bohra chcemy teraz obliczyć następujące wielkości:

- E_n dozwolone energie elektronu w atomie,
- r_n dozwolone promienie orbit,

bowiem z wprowadzonych założeń wynika, że wielkości te nie mogą przyjmować dowolnych wartości. Równania (34.1)–(34.3) stanowią układ trzech równań z niewiadomymi v, r i E. Z równania (34.3) od razu mamy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r}.$$
(34.5)

Zatem możemy wyeliminować prędkość w dwóch pozostałych równaniach, otrzymując w ten $\operatorname{sposób}$

$$\frac{n^2\hbar^2}{\mu r} = \beta \qquad \text{oraz} \qquad E = \frac{n^2\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}.$$
(34.6)

Pierwsze z powyższych równań daje więc

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu \beta},\tag{34.7}$$

co wyznacza dozwolone wartości promienia w zależności od liczby kwantowej n. Wynik ten pozwala wyznaczyć energie z drugiego równania (34.6)

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{2\mu} \frac{\mu^2 \beta^2}{n^4 \hbar^4} - \beta \frac{\mu \beta}{n^2 \hbar^2} = - \frac{\mu \beta^2}{2 n^2 \hbar^2}.$$
 (34.8)

Promień orbity już mamy w (34.7). Zatem z (34.5) wyliczamy prędkość i dostajemy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r} = \frac{n\hbar}{\mu} \frac{\mu\beta}{n^2\hbar^2} = \frac{\beta}{n\hbar}.$$
(34.9)

Zbierając wyniki i numerując je całkowitą liczbą dodatni
ą \boldsymbol{n} mamy

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu \beta^2}{2\hbar^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2 (4\pi\varepsilon_0\hbar)^2},$$
(34.10a)

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{\mu\beta} = n^2 \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu Z e^2},$$
 (34.10b)

$$v_n = \frac{1}{n} \frac{\beta}{\hbar} = \frac{1}{n} \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}.$$
(34.10c)

A zatem poszukiwane wielkości są skwantowane, zarówno energia elektronu jak i promień jego orbity przyjmują tylko ściśle określone wartości.

Dla atomu wodoru ${\cal Z}=1$ najmniejsza orbita(n=1)ma promień

$$r_1 \equiv a_0 = \hbar^2 \frac{4\pi\varepsilon_0}{\mu e^2}. \tag{34.11}$$

który, nieprzypadkowo, nazywamy promieniem Bohra.

Na orbicie o najmniejszym promieniu (n = 1) elektron ma najmniejszą energię równą

$$E_1 = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}.$$
(34.12)

Aby atom zjonizować, trzeba elektronowi dostarczyć energię dodatnią o wartości równej $|E_1|$. Dlatego też energię

$$E_{IB} = \frac{\mu \beta^2}{2\hbar^2} = \frac{\mu Z^2 e^4}{2 (4\pi\varepsilon_0 \hbar)^2},$$
(34.13)

nazywamy energią jonizacji atomu wodoropodobnego. Zapiszmy, za pomocą wprowadzonej notacji, uzyskane wyżej wyniki

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{E_I}{n^2 Z^2}, \qquad (34.14a)$$

$$r_n = n^2 a_B = n^2 \frac{a_0}{Z}.$$
 (34.14b)

Warto także zadać sobie trud obliczenia wartości liczbowych promienia Bohra i energii jonizacji atomu wodoru. Wyniki są następujące

$$a_0 = \hbar^2 \frac{4\pi\varepsilon_0}{\mu e^2} \approx 0.52 \text{ Å},$$
 (34.15a)

$$E_I = \frac{\mu e^4}{2 (4\pi\varepsilon_0 \hbar)^2} \approx 13.6 \ eV. \tag{34.15b}$$

W obliczeniach tych przyjęliśmy masę zredukowaną elektronu $\mu \approx m_e$.

34.2 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym

34.2.1 Uwagi wstępne

Atom wodoropodobny jest to układ dwóch ciał – elektronu i jądra atomowego, które są związane oddziaływaniem coulombowskim

$$v(r) = -\frac{\beta}{r}, \qquad \text{gdzie} \qquad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}, \qquad (34.16)$$

gdzie r jest względną odległością pomiędzy cząstkami, mierzoną w układzie środka masy. Hamiltonian ruchu względnego (wynikający z (14.15)) ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}.$$
(34.17)

Lemat 34.1 Dla operatorów różniczkowania względem zmiennej radialnej zachodzi następująca relacja

$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = \left(-i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^2$$
(34.18)

Dowód. Niech f(r) będzie dowolną funkcją zmiennej radialnej. Z jednej strony mamy

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) = -\frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} \right)$$
$$= -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2}.$$
(34.19)

Zaś z drugiej strony otrzymujemy

$$\left(-i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^{2}f(r) = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}rf(r)\right)$$
$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(f + r\frac{\partial f}{\partial r}\right)$$
$$= -\frac{2}{r}\frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^{2}f(r)}{\partial r^{2}},$$
(34.20)

co, na mocy dowolności funkcji f(r), kończy dowód.

34.2.2 Pęd radialny

Wprowadzany teraz operator pędu radialnego

$$p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, \qquad (34.21)$$

za pomocą którego hamiltonian (34.17) możemy zapisać w postaci

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}, \qquad (34.22)$$

gdzie oczywiście wykorzystaliśmy lemat (34.18). Aby przekonać się, czy p_r możemy rzeczywiście nazwać operatorem pędu radialnego, zbadamy odpowiednie relacje komutacyjne.

Lemat 34.2 Niech f(r) będzie dowolną funkcją odległości r (która, w reprezentacji położeniowej ma także sens operatorowy). Zachodzi następująca relacja komutacyjna

$$[p_r, f(r)] = -i\hbar \frac{\partial f(r)}{\partial r}.$$
(34.23)

Dowód. Niech g(r) będzie (inną) dowolną funkcją r. Wówczas

$$\left[p_r, f(r) \right] g(r) = \left[-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, f(r) \right] g(r)$$

$$= -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} rf(r)g(r) + i\hbar f(r) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} rg(r)$$

$$= -\frac{i\hbar}{r} \left(fg + r \frac{\partial f}{\partial r} g(r) + rf(r) \frac{\partial g}{\partial r} \right)$$

$$+ \frac{i\hbar}{r} f(r) \left(g + r \frac{\partial g}{\partial r} \right).$$

$$(34.24)$$

Składniki pierwszy i czwarty oraz trzeci i piąty znoszą się parami. A zatem

$$\left[p_r, f(r)\right]g(r) = -i\hbar\left(\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right)g(r)$$
(34.25)

i z dowolności funkcji g(r) wynika teza. \blacksquare

Z wykazanej relacji (34.23) natychmiast wynika, że

$$[p_r, r] = -i\hbar, (34.26)$$

więc pęd i zmienna radialne spełniają kanoniczną relację komutacyjną, a zatem ich interpretacja fizyczna jest poprawna.

34.2.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych

Rozważymy podstawowe równania ruchu dla obserwabli r i p_r . Pokażemy, że (dla atomu wodo-ropodobnego)

$$\dot{r} = \frac{d}{dt} r = \frac{p_r}{\mu}, \tag{34.27a}$$

$$\dot{p}_r = \frac{d}{dt} p_r = \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{\mu r^3} - \frac{\beta}{r^2}.$$
 (34.27b)

Istotnie, z równań Heisenberga dla operatora r otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{i\hbar} [r, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} [r, \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r},].$$
(34.28)

Całkowity moment pędu zależy tylko od zmiennych kątowych, więc widzimy, że r komutuje z dwoma ostatnimi składnikami. Wyliczenie pozostałego komutatora jest proste, korzystając z (34.26) otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{2\mu i\hbar} [r, p_r^2] = \frac{1}{2\mu i\hbar} \cdot 2i\hbar p_r = \frac{p_r}{\mu},$$
(34.29)

a więc (34.27a) jest udowodnione. Analogicznie dowodzimy wzoru (34.27b)

$$\dot{p}_{r} = \frac{1}{i\hbar} [p_{r}, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} [p_{r}, \frac{p_{r}^{2}}{2\mu} + \frac{\vec{\mathbf{L}}^{2}}{2\mu r^{2}} - \frac{\beta}{r},]$$

$$= \frac{1}{i\hbar} [p_{r}, \frac{\vec{\mathbf{L}}^{2}}{2\mu r^{2}}] - \frac{1}{i\hbar} [p_{r}, \frac{\beta}{r}].$$
(34.30)

Operatory $\vec{\mathbf{L}}^2$ i
 p_r komutują, bo zależą od różnych zmiennych (kątowych i radialnych), zatem

$$\dot{p}_{r} = \frac{\vec{\mathbf{L}}^{2}}{2\mu i\hbar} [p_{r}, \frac{1}{r^{2}}] - \frac{\beta}{i\hbar} [p_{r}, \frac{1}{r}]$$

$$= \frac{\vec{\mathbf{L}}^{2}}{2\mu i\hbar} \left(-i\hbar \frac{(-2)}{r^{3}}\right) - \frac{\beta}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{(-1)}{r^{2}}\right)$$

$$= \frac{\vec{\mathbf{L}}^{2}}{\mu r^{3}} - \frac{\beta}{r^{2}}, \qquad (34.31)$$

co było do wykazania. Relacje dotyczące pochodnych czasowych operatorów radialnych okażą się być pożyteczne w dalszych zastosowaniach.

34.3 Wzór rekurencyjny Kramersa dla $\langle r^s \rangle_{nl}$

Celem naszych rozważań jest wyprowadzenie, podanego w części głównej wykładu bez dowodu, wzoru rekurencyjnego (15.119) Kramersa

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl},$$
(34.32)

gdzie $\langle r^s \rangle_{nl}$ jest wartością oczekiwaną s-tej potęgi odległości pomiędzy elektronem a jądrem atomu wodoropodobnego, obliczaną w stanach własnych energii atomu

$$\langle r^{s} \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^{s} | \psi_{nlm} \rangle = \int_{0}^{\infty} dr \ r^{s+2} R_{nl}^{2}(r).$$
 (34.33)

Obliczanie całek (34.33), gdzie funkcje radialne dane są wzorem (15.95) jest (za wyjątkiem kilku przypadków) bardzo żmudne. Zaprezentujemy tu metodę wyprowadzenia relacji (34.32) pozwalającą uniknąć jakiegokolwiek całkowania.

34.3.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale

Przystępujemy do wyprowadzenia relacji rekurencyjnej (34.32). Wszelkie występujące tu średnie obliczamy w stanach własnych hamiltonianu atomu wodoropodobnego. Możemy więc skorzystać z tzw. uogólnionego twierdzenia o wiriale (25.27), które orzeka, że wartość oczekiwana pochodnej czasowej dowolnej obserwabli obliczana w stanie własnym hamiltonianu jest równa zeru. A zatem, w szczególności, dla atomu wodoropodobnego możemy napisać

$$\left\langle \frac{d}{dt} \left(p_r \, r^{s+1} \right) \right\rangle_{nl} = \left\langle \psi_{nlm} \right| \frac{d}{dt} \left(p_r \, r^{s+1} \right) \left| \psi_{nlm} \right\rangle = 0. \tag{34.34}$$

Powyższe stwierdzenie jest naszym punktem wyjścia, który teraz musimy odpowiednio przekształcić. Obliczmy pochodną czasową występującą po lewej stronie, pamiętając, że \dot{r} jest proporcjonalne do p_r , więc nie komutuje z r. Zgodnie z regułami różniczkowania, z (34.34) otrzymujemy

$$0 = \langle \dot{p}_r \, r^{s+1} \rangle_{nl} + \sum_{k=0}^{s} \langle p_r \, r^k \, \dot{r} \, r^{s-k} \rangle_{nl}.$$
(34.35)

Stosujemy teraz pochodne (34.27)

$$0 = \frac{1}{\mu} \langle \vec{\mathbf{L}}^2 r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s} \langle p_r r^k p_r r^{s-k} \rangle_{nl}.$$
(34.36)

Stany $|\psi_{nlm}\rangle$ w których obliczamy występujące tu średnie są stanami własnymi nie tylko hamiltonianu \hat{H} , ale także momentu pędu $\vec{\mathbf{L}}^2$ i L_3 . Wobec tego

$$0 = \frac{\hbar^{2}l(l+1)}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s} \langle p_{r} r^{k} p_{r} r^{s-k} \rangle_{nl}$$
(34.37)

i cały problem sprowadza się do umiejętnego przekształcenia ostatniego członu.

34.3.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych

Na mocy relacji (34.23) możemy napisać

$$[p_r, r^k] = -i\hbar k r^{k-1}, \qquad (34.38)$$

lub równoważnie

$$p_r r^k + i\hbar k r^{k-1} = r^k p_r. ag{34.39}$$

A zatem ostatni człon w (34.37) to

$$\mathcal{P}_{s} = \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s} \langle p_{r} r^{k} p_{r} r^{s-k} \rangle_{nl}$$

$$= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s} \langle p_{r} (p_{r} r^{k} + i\hbar k r^{k-1}) r^{s-k} \rangle_{nl}$$

$$= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s} (\langle p_{r}^{2} r^{s} \rangle_{nl} + i\hbar k \langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl}). \qquad (34.40)$$

Pierwszy człon nie zależy od indeksu sumowania. Występuję on w każdym składniku, a więc pojawia się (s+1)-krotnie. W drugim członie sumowaniu podlega jedynie czynnik k. W rezultacie mamy

$$\mathcal{P}_{s} = \frac{s+1}{\mu} \langle p_{r}^{2} r^{s} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl} \sum_{k=0}^{s} k$$

$$= \frac{(s+1)}{\mu} \langle p_{r}^{2} r^{s} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{2\mu} s(s+1) \langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl}, \qquad (34.41)$$

bowiem suma w pierwszej linii jest dobrze znana. Pozostały nam więc do obliczenia dwie wartości oczekiwane.

34.3.3 Pomocnicze wartości oczekiwane

Wartość oczekiwaną $\langle p_r^2 r^s \rangle_{nl}$ obliczymy eliminując p_r^2 za pomocą hamiltonianu, bowiem

$$p_r^2 = 2\mu \left[\hat{H} - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right].$$
 (34.42)

Wobec tego

$$\langle p_r^2 r^s \rangle_{nl} = 2\mu \left\langle \left[\hat{H} - \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right] r^s \right\rangle_{nl}$$

$$= 2\mu \langle \hat{H} r^s \rangle_{nl} - \langle \vec{\mathbf{L}}^2 r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl}$$

$$= 2\mu E_n \langle r^s \rangle_{nl} - \hbar^2 l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl},$$

$$(34.43)$$

bowiem stany $|\psi_{nlm}\rangle$ są stanami własnymi hamiltonianu i całkowitego momentu pędu. Jedna z potrzebnych nam w (34.41) wartości oczekiwanych jest więc gotowa.

Drugą wartość średnią, tj.
 $\langle p_r \, r^{s-1} \, \rangle_{nl},$ obliczymy ponownie odwołując się do twierdzenia o
 wiriale, z którego wynika, że

$$\left\langle \frac{d}{dt} r^{s} \right\rangle_{nl} = \left\langle \psi_{nlm} \right| \frac{d}{dt} r^{s+1} \left| \psi_{nlm} \right\rangle = 0.$$
(34.44)

Obliczamy teraz lewą stronę, posługując się tym samym sposobem, co poprzednio. Otrzymujemy więc

$$0 = \sum_{k=0}^{s-1} \langle r^{k} \dot{r} r^{s-k-1} \rangle_{nl} = \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} \langle r^{k} p_{r} r^{s-k-1} \rangle_{nl}$$

$$= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} \langle (p_{r} r^{k} + i\hbar k r^{k-1}) r^{s-k-1} \rangle_{nl}$$

$$= \frac{1}{\mu} \sum_{k=0}^{s-1} (\langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl} + i\hbar k \langle r^{s-2} \rangle_{nl})$$

$$= \frac{s}{\mu} \langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \sum_{k=0}^{s-1} k$$

$$= \frac{s}{\mu} \langle p_{r} r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar s(s-1)}{2\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(34.45)

Stąd oczywiście wynika, że

$$\langle p_r \, r^{s-1} \rangle_{nl} = -\frac{i\hbar}{2} \, (s-1) \, \langle \, r^{s-2} \, \rangle_{nl}.$$
 (34.46)

Druga z wartości oczekiwanych obecnych w (34.41) jest więc także obliczona.

34.3.4 Ostatni etap obliczeń

Mamy już wszystkie niezbędne elementy wzoru (34.37). Najpierw uporządkujemy ostatni człon dany w (34.41), do którego podstawiamy wyrażenia (34.43) i (34.46). Otrzymujemy więc

$$\mathcal{P}_{s} = \frac{(s+1)}{\mu} \left[2\mu E_{n} \langle r^{s} \rangle_{nl} - \hbar^{2} l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} + 2\mu \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} \right] + \frac{i\hbar}{2\mu} s(s+1) \frac{(-i\hbar)}{2} (s-1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} = 2 (s+1) E_{n} \langle r^{s} \rangle_{nl} + 2\beta (s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} - \frac{\hbar^{2}}{\mu} (s+1) \left[l(l+1) - \frac{s(s-1)}{4} \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}$$
(34.47)

Wyrażenie to podstawiamy teraz zamiast ostatniego członu w (34.37) i mamy

$$0 = \frac{\hbar^2}{\mu} l(l+1) \langle r^{s-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + 2 (s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + 2\beta (s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu} (s+1) \left[l(l+1) - \frac{s(s-1)}{4} \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(34.48)

Zbieramy wyrazy zawierające te same wartości oczekiwane

$$0 = 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + \beta (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \left[l(l+1)(s+1) - l(l+1) - \frac{s(s^2-1)}{4} \right].$$
(34.49)

Dalej porządkując otrzymujemy

$$0 = 2(s+1) E_n \langle r^s \rangle_{nl} + \beta (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu} s \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \left[l(l+1) - \frac{s^2 - 1}{4} \right].$$
(34.50)

I wreszcie zmieniamy znaki (co jest wygodne) dostając w końcu

$$0 = -2 E_n (s+1) \langle r^s \rangle_{nl} - \beta (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(34.51)

Formuła ta to już prawie to co chcieliśmy uzyskać. Różni się ona od wzoru (34.32) jedynie kształtem współczynników.

Energie stanów własnych atomu wodoropodobnego to (patrz (15.80) i (15.72))

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}.$$
(34.52)

Podstawiamy to wyrażenie do (34.51) i mnożymy stronami przez $\hbar^2/\mu\beta^2$. W rezultacie dostajemy

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu\beta} (2s+1) \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{\hbar^4}{\mu^2\beta^2} \cdot \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(34.53)

Przypominamy teraz, że promień Bohra to $a_0/Z=\hbar^2/\mu\beta.$ Wobec tego, otrzymujemy

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_0}{Z} \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \langle r^{s-2} \rangle_{nl}.$$
(34.54)

co jest już dokładnie związkiem rekurencyjnym Kramersa. Przykłady pewnych jego zastosowań podane są w głównej części wykładu.

Rozdział 35

(U.14) Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym

35.1 Przypomnienie fizyki klasycznej

35.1.1 Równania Lagrange'a

Równania Lagrange'a drugiego rodzaju są postaci

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = Q_i, \tag{35.1}$$

gdzie T jest energią kinetyczną rozważanego układu fizycznego, (q_i, \dot{q}_i) są uogólnionymi współrzędnymi i prędkościami, zaś Q_i – siły uogólnione. Jeżeli siły są zachowawcze, to wówczas można je wyrazić za pomocą energii potencjalnej, która zależy jedynie od współrzędnych uogólnionych $\{q_i\}$. Wówczas $Q_i = -\partial V/\partial q_i$. Wstawiając siły tego typu do równań Lagrange'a (35.1), otrzymujemy równania ruchu

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(T-V)\right) - \frac{\partial}{\partial q_i}(T-V) = 0, \qquad (35.2)$$

Możemy wtedy wprowadzić Lagrangian zdefiniowany jako różnica $\mathcal{L} = T - V$. Jednakże, w ogólnym przypadku, tylko niektóre siły można przedstawić za pomocą energii potencjalnej $V(q_i)$, podczas gdy inne będą wymagać uogólnionych wyrażeń typu (35.1).

Czasami mamy do czynienia z pewnego rodzaju przypadkiem pośrednim, który zachodzi wtedy gdy, siły uogólnione można wyrazić za pomocą tzw. potencjału uogólnionego U, który może być funkcją nie tylko współrzędnych $\{q_i\}$, ale także prędkości $\{\dot{q}_i\}$

$$Q_j = -\frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i}\right). \tag{35.3}$$

Jeśli takie wyrażenie dla sił wstawimy do równań (35.1), to przyjmą one następujący kształt

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(T-U)\right) - \frac{\partial}{\partial q_i}(T-U) = 0.$$
(35.4)

W takim przypadku Lagrangian to $\mathcal{L} = T - U$. Jest to uogólnienie poprzedniej sytuacji, bowiem U zawiera nie tylko przyczynek typu potencjalnego, ale także zależy od prędkości cząstek tworzących układ fizyczny (drugi człon w (35.3)). Pokażemy teraz, że układ cząstek naładowanych oddziałujących z zewnętrznym polem elektromagnetycznym można opisać właśnie za pomocą potencjału uogólnionego U. Dzięki temu będziemy potem mogli skonstruować formalizm kanoniczny (hamiltonowski) przydatny do zastosowania w mechanice kwantowej.

35.1.2 Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu

Ponieważ będziemy stosować nasze rezultaty w nierelatywistycznej mechanice kwantowej, więc i na gruncie fizyki klasycznej pozostaniemy w granicach nierelatywistycznych. Aby utrzymać maksymalną prostotę rozważań, będziemy mówić o pojedynczej cząstce o masie m i ładunku qporuszającej się w polu elektromagnetycznym opisanym wektorami elektrycznym $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ i magnetycznym $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t)$. W naszym zapisie pominiemy argumenty pól (są one, jak się wydaje, zawsze oczywiste), bowiem cząstka "czuje" pola w punkcie, w którym się w danej chwili znajduje. Rozważane pola są czysto klasyczne (są to zadane z zewnątrz, wektorowe funkcje położenia i czasu). Energię pola możemy uważać za ustaloną, a więc zawsze możemy ją pominąć, bo jako stała nie wnosi wkładu do równań ruchu.

Pola i potencjały

Wielkościami fizycznymi charakteryzującymi pole elektromagnetyczne są natężenie $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ pola elektrycznego i wektor indukcji $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ pola magnetycznego. Z elektrodynamiki klasycznej wiemy, że wygodnie jest wyrazić pola za pomocą potencjałów wektorowego $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ i skalarnego $\phi(\vec{\mathbf{r}},t)$

$$\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}},t) = \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}},t) = -\nabla\phi(\vec{\mathbf{r}},t) - \frac{\partial}{\partial t} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(35.5)

Potencjały są określone z dokładnością do tzw. transformacji cechowania

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{A}}'(\vec{\mathbf{r}},t) = \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) + \nabla\chi(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(35.6a)

$$\phi(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \phi(\vec{\mathbf{r}},t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(35.6b)

gdzie $\chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ jest dowolną funkcją położenia i czasu. Można pokazać, że równania elektrodynamiki (równania Maxwella) są niezmiennicze ze względu na wybór cechowania. Dlatego też pola $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ i $\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ są takie same przy dowolnym cechowaniu. Wybór konkretnego cechowania wynika z wygody rachunkowej i nie ma wpływu na przewidywania fizyczne.

Lagrangian cząstki w polu

Za pomocą potencjałów zapiszemy siłę Lorentza, z którą pola oddziaływują na cząstkę naładowaną

$$\vec{\mathbf{F}} = q(\vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{B}}) = q\left(-\nabla\phi - \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} + \vec{\mathbf{v}} \times \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}}\right).$$
(35.7)

Posługując się elementarną analizą wektorową, ostatni człon zapiszemy w postaci

$$\vec{\mathbf{v}} \times (\mathbf{\nabla} \times \vec{\mathbf{A}}) = \vec{\mathbf{e}}_{i} \epsilon_{ijk} v_{j} \epsilon_{klm} \nabla_{l} A_{m}$$

$$= \vec{\mathbf{e}}_{i} v_{j} \left(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl} \right) \nabla_{l} A_{m}$$

$$= \vec{\mathbf{e}}_{i} v_{j} \left(\nabla_{i} A_{j} - \nabla_{j} A_{i} \right)$$

$$= \vec{\mathbf{e}}_{i} v_{j} \nabla_{i} A_{j} - (\vec{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{\nabla}) \vec{\mathbf{A}}$$
(35.8)

Co więcej, prędkość $\vec{\mathbf{v}}$ jest w formaliźmie Lagrange'a niezależna od położenia cząstki, wobec tego

$$\vec{\mathbf{e}}_i v_j \nabla_i A_j = \vec{\mathbf{e}}_i \nabla_i (v_j A_j) = \nabla(\vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}).$$
(35.9)

Zauważmy dalej, że pełna pochodna czasowa potencjału wektorowego może być zapisana jako

$$\frac{d\vec{\mathbf{A}}}{dt} = \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} + (\vec{\mathbf{v}} \cdot \nabla) \vec{\mathbf{A}}.$$
(35.10)

419

Wykorzystując dwa ostatnie równania przekształcamy (35.8) i otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{v}} \times \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}} = \nabla(\vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) - \frac{d\vec{\mathbf{A}}}{dt} + \frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t}$$
 (35.11)

To wyrażenie podstawiamy do siły Lorentza (35.7), która teraz wynosi

$$\vec{\mathbf{F}} = q \left(-\nabla \phi + \nabla (\vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) - \frac{d\vec{\mathbf{A}}}{dt} \right).$$
(35.12)

Pola uważamy za zewnętrzne, a więc są one funkcjami jedynie położenia i czasu (a nie prędkości). Wobec tego

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial v_j} \left(\vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{v}} \right) \right] = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial v_j} (A_k v_k) = \frac{d}{dt} (A_k \, \delta_{jk}) = \frac{dA_j}{dt}, \tag{35.13}$$

co pozwala dalej przekształcić ostatni składnik w (35.12). Dzięki temu mamy

$$\vec{\mathbf{F}} = q \left[-\boldsymbol{\nabla} (\phi - \vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\mathbf{v}}} \left(\vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}} \right) \right) \right], \qquad (35.14)$$

gdzie połączyliśmy dwa człony z gradientami. Oczywiście potencjał skalarny jest także niezależny od prędkości, więc możemy napisać

$$\vec{\mathbf{F}} = q \left[-\boldsymbol{\nabla} (\phi - \vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\mathbf{v}}} (\phi - \vec{\mathbf{v}} \cdot \vec{\mathbf{A}}) \right) \right].$$
(35.15)

Porównując to równanie ze wzorem (35.3) stwierdzamy, że siła Lorentza działająca na cząstkę naładowaną w polu elektromagnetycznym daje się zapisać za pomocą potencjału u
ogólnionego U_e

$$\vec{\mathbf{F}} = -\boldsymbol{\nabla}U_e + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U_e}{\partial \vec{\mathbf{v}}}\right) \qquad \text{gdzie} \qquad U_e = q\phi - q\,\vec{\mathbf{v}}\cdot\vec{\mathbf{A}},\tag{35.16}$$

Możemy więc napisać odpowiedni Lagrangian. Ma on postać

$$\mathcal{L}_e = T - U_e = \frac{m\vec{\mathbf{v}}^2}{2} - q\phi + q\vec{\mathbf{v}}\cdot\vec{\mathbf{A}}, \qquad (35.17)$$

i równania ruchu dla cząstki w polu wynikają natychmiast z równań (35.4).

35.1.3 Formalizm kanoniczny (hamiltonowski)

Jak wspominaliśmy, pole uznajemy za zewnętrzne, o ustalonej energii. Wobec tego jego energia może być nieuwzględniona w hamiltonianie, bowiem jako stała nie ma znaczenia w równaniach ruchu. Koncentrujemy się więc na hamiltonianie cząstki naładowanej. Pęd kanoniczny obliczamy na podstawie znanego nam już Lagrangianu (35.17). Zgodnie z regułami, otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{p}} = \frac{\partial \mathcal{L}_e}{\partial \vec{\mathbf{v}}} = m \vec{\mathbf{v}} + q \vec{\mathbf{A}}. \tag{35.18}$$

Choć używamy oznaczenia $\vec{\mathbf{p}}$, podkreślamy, że jest to pęd kanoniczny, podczas gdy pęd kinetyczny wyraża się standardowo $\vec{\mathbf{p}}_{kin} = m \vec{\mathbf{v}}$. Możemy teraz łatwo skonstruować hamiltonian cząstki w polu. Zgodnie z definicją mamy

$$H_e = \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{v}} - \mathcal{L}_e = \frac{m\vec{\mathbf{v}}^2}{2} + q\phi \qquad (35.19)$$

420

W formaliźmie kanonicznym prędkość $\vec{\mathbf{v}}$ nie jest zmienną niezależną. Eliminujemy ją za pomocą pędu kanonicznego, i nasz hamiltonian przyjmuje postać

$$H_e = \frac{1}{2m} (\vec{\mathbf{p}} - q \,\vec{\mathbf{A}})^2 + q\phi.$$
(35.20)

Hamiltonian ten nazwiemy hamiltonianem minimalnego sprzężenia. Opisuje on ruch cząstki o masie m i ładunku q w zewnętrznym polu elektromagnetycznym o potencjale wektorowym $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ i skalarnym $\phi(\vec{\mathbf{r}},t)$.

35.1.4 Krótka uwaga o cechowaniu

Nie będziemy tu niczego wyprowadzać, omówimy w wielkim skrócie pewne ważne fakty dotyczące transformacji cechowania w fizyce klasycznej. Przewidywania fizyczne nie mogą zależeć od wyboru cechowania potencjałów. Transformacji cechowania potencjałów musi więc towarzyszyć zmiana (transformacja) zmiennych kanonicznych

$$\vec{\mathbf{r}} \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{r}}' = \vec{\mathbf{r}}, \qquad \vec{\mathbf{p}} \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{p}}' = \vec{\mathbf{p}} + q \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$
(35.21)

gdzie q jest oczywiście ładunkiem cząstki. Wielkości fizyczne (mierzalne) $G(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}, t)$ muszą mieć następującą własność

$$G(\vec{\mathbf{p}}, \vec{\mathbf{r}}, t) \xrightarrow{cechowanie} G'(\vec{\mathbf{p}}', \vec{\mathbf{r}}', t) \quad [\text{ podstawienia (35.21) }] \\ = G'(\vec{\mathbf{p}} + q\nabla\chi, \vec{\mathbf{r}}, t) \quad (35.22)$$

i uzyskane w ten sposób wyrażenie musi mieć tę samą postać formalną jaką mieliśmy przed podstawieniem zmiennych primowanych. Dla przykładu rozważmy energię kinetyczną. Przed transformacją cechowania wyraża się ona standardowym wzorem

$$E_{kin} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 \tag{35.23}$$

Dokonując transformacji cechowania otrzymujemy

$$E_{kin}^{'} = \frac{1}{2\mu} (\vec{\mathbf{p}}^{'} - q\vec{\mathbf{A}}^{'})^{2}$$
(35.24)

Następnie w powyższym wzorze podstawiamy relacje (35.21) i otrzymujemy

$$E'_{kin} = \frac{1}{2\mu} (\vec{\mathbf{p}} + q \nabla \chi - q \vec{\mathbf{A}}')^2$$

$$= \frac{1}{2\mu} [\vec{\mathbf{p}} - q (\vec{\mathbf{A}}' - \nabla \chi)]^2$$

$$= \frac{1}{2\mu} (\vec{\mathbf{p}} - q \vec{\mathbf{A}})^2 = E_{kin}$$
(35.25)

A więc otrzymujemy wyjściową energię kinetyczną. Oznacza to, że energia kinetyczna jest wielkością fizyczną niezmienniczą względem cechowania. Postać hamiltonianu (35.19), ze względu na obecność składnika $q\phi$ nie jest niezmiennicza. Nie trudno jednak pokazać, że dokonując transformacji potencjałów i transformacji (35.21) równania ruchu cząstki nie ulegną zmianie, a więc rzeczywiście przewidywania fizyczne są niezależne od wyboru konkretnego cechowania potencjałów. Nie będziemy tu dalej dyskutować kwestii cechowania i niezmienniczości równań ruchu przy cechowaniu potencjałów (odsyłamy do podręczników mechaniki klasycznej i/łub elektrodynamiki).
35.1.5 Hamiltonian cząstki klasycznej

Cząstka może poruszać się nie tylko pod wpływem oddziaływania zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Może też posiadać energię potencjalną $V(\vec{\mathbf{r}})$ wynikająca z oddziaływań innego typu (tzw. wewnętrzna energia potencjalna układu fizycznego). Wówczas hamiltonian minimalnego sprzężenia uwzględnia $V(\vec{\mathbf{r}})$ i ma postać

$$H = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\phi + V(\vec{\mathbf{r}}), \qquad (35.26)$$

dla cząstki o masie μ i ładunku q poruszającej się w zewnętrznych polach (35.5) opisanych potencjałami $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t)$ oraz $\phi(\vec{\mathbf{r}},t)$. Energia potencjalna $V(\vec{\mathbf{r}})$ jest niezależna od pól zewnętrznych. Warto także przypomnieć, że pęd $\vec{\mathbf{p}}$ występujący w hamiltonianie jest pędem kanonicznym, a nie kinetycznym.

Na zakończenie naszej, z konieczności skrótowej dyskusji poczynimy jeszcze pewne dodatkowe uwagi, które warto mieć w pamięci.

- Rozważaliśmy tu tylko jedną cząstkę, ale jak się wydaje, nietrudno jest uogólnić nasze wyprowadzenie na przypadek układu wielu cząstek.
- Przedstawiona teoria jest nierelatywistyczna.
- Hamiltonian nie zawiera energii pola elektromagnetycznego.
- Cechowanie potencjałów jest tu nieokreślone. Przy wyborze jakiegoś innego cechowania, hamiltonian (35.20) może przyjąć nieco inną postać.

35.2 Niezmienniczość ze względu na cechowanie

W rozdziale 16 wspominaliśmy jedynie o podstawowych kwestiach związanych z cechowaniem potencjałów. Zmiana potencjałów pola elektromagnetycznego

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{A}}'(\vec{\mathbf{r}},t) = \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}},t) + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (35.27a)$$

$$\phi(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \phi(\vec{\mathbf{r}},t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (35.27b)$$

nie zmienia pól $\vec{\mathbf{E}}$ i $\vec{\mathbf{B}}$. Pola te są fizycznie obserwowalnymi wielkościami, a potencjały są wielkościami pomocniczymi, które można wybierać z pewną dozą dowolności. Wszelkie przewidywania fizyczne nie mogą więc zależeć od wyboru cechowania – wyboru takiej, czy innej postaci potencjałów.

35.2.1 Niezmienniczość równania Schrödingera

Równanie Schrödingera pełni zasadniczą rolę w mechanice kwantowej, bowiem określa ewolucję czasową stanu układu fizycznego. Powinno więc być niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów. Celem poniższych rozważań jest omówienie sensu tego stwierdzenia i zbadanie warunków przy jakich ono zachodzi.

Rozważmy cząstkę bezspinową o masie μ i ładunku q znajdującą się w polu określonym przez potencjały wektorowy $\vec{\mathbf{A}}$ i skalarny ϕ . Dopuszczamy też, że cząstka znajduje się dodatkowo w pewnym polu "wewnętrznym" i ma w związku z tym energię potencjalną $V(\vec{\mathbf{r}})$. Hamiltonian

cząstki ma więc postać (16.7), to jest

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi + V(\vec{\mathbf{r}})$$
(35.28a)

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2\mu} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi + V(\vec{\mathbf{r}}).$$
(35.28b)

Niech $\psi \equiv \psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ będzie funkcją falową cząstki. Nasze postępowanie będzie teraz następujące. Przede wszystkim dokonamy transformacji cechowania potencjałów zgodnie z wzorami (35.27). Następnie budujemy "nowy" hamiltonian, tzn. zawierający przecechowane potencjały $\vec{\mathbf{A}}'$ oraz ϕ' . Korzystając ze wzorów (35.27) i z hamiltonianu (35.28) mamy teraz

$$H' = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div}\left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla\chi\right) - \frac{q}{\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla\chi\right) \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla\chi\right)^2 + q \left(\phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi\right) + V(\vec{\mathbf{r}}).$$
(35.29)

Jawna postać hamiltonianu ulega zmianie, choć formalnie pozostaje niezmieniona, w tym sensie, że wyrażenia w nawiasach są nadal potencjałami pól elektromagnetycznych, ale już innymi – przecechowanymi. Zmieni się więc również jawny kształt równania Schrödingera. Przewidywania fizyczne (ewolucja funkcji falowej) powinny być jednak takie same, więc zmianie (transformacji) musi także ulec funkcja falowa. "Nowe" równanie Schrödingera, dla "nowej" funkcji falowej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{\mathbf{r}}, t) = H' \psi'(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad (35.30)$$

powinno sprowadzić się do równania wyjściowego (sprzed cechowania). Aby się o tym przekonać zapostulujemy "nową" funkcję falową w postaci

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \psi'(\vec{\mathbf{r}},t) = e^{i\alpha(\vec{\mathbf{r}},t)} \psi(\vec{\mathbf{r}},t), \qquad (35.31)$$

gdzie $\alpha(\mathbf{\vec{r}}, t)$ jest pewną funkcją położenia i ewentualnie czasu. Funkcję tę będziemy dalej określać. Zrobimy to na podstawie żądania niezmienniczości równania Schrödingera, żądania aby "nowe" (35.30) sprowadziło się do "starego" – bez primów. Aby tego dokonać, funkcję falową (35.31) wstawiamy do "nowego" równania (35.30), wykonujemy różniczkowanie po czasie i mnożymy obie strony przez $e^{-i\alpha}$. W rezultacie mamy

$$-\hbar\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)\psi + i\hbar\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) = e^{-i\alpha}H'e^{i\alpha}\psi.$$
(35.32)

Aby pójść dalej potrzebujemy wyrażenia $H' e^{i\alpha} \psi = H' \psi'$, gdzie H' jest przecechowanym hamiltonianem danym w równaniu (35.29). Przepiszmy więc hamiltonian (35.29) w postaci

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi \right) \cdot \nabla + \frac{iq\hbar}{2\mu} \left(\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \nabla^2 \chi \right) + \frac{q^2}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi \right)^2 + q \left(\phi - \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) + V(\vec{\mathbf{r}}).$$
(35.33)

Łatwo widać, że działanie drugiej linii (35.33) na funkcję falową $\psi' = e^{i\alpha}\psi$ sprowadza się do mnożenia. Efektywne zmiany wprowadza jedynie pierwsza linia. Ponieważ chcemy obliczyć działanie nowego hamiltonianu na ψ' , więc koncentrujemy uwagę jedynie na członach w pierwszej

linii (35.33). Obliczenia prowadzimy po kolei. Pierwszy człon (35.33) w działaniu na $e^{i\alpha}\psi$ daje więc nam co następuje.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \left(e^{i\alpha}\psi\right) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla \cdot \left[i\left(\nabla\alpha\right)e^{i\alpha}\psi + e^{i\alpha}\left(\nabla\psi\right)\right]$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}e^{i\alpha}\left[\left(\nabla^2\psi\right) + 2i\left(\nabla\alpha\right)\cdot\left(\nabla\psi\right) + i\left(\nabla^2\alpha\right)\psi - \left(\nabla\alpha\right)^2\psi\right].$$
(35.34)

Podobnie obliczamy działanie drugiego członu hamiltonianu (35.33) na funkcję falową $\psi' = e^{i\alpha}\psi$. W tym wypadku mamy

$$\frac{iq\hbar}{\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \boldsymbol{\nabla} \chi \right) \cdot \boldsymbol{\nabla} \left(e^{i\alpha} \psi \right) = \\
= \frac{iq\hbar}{\mu} e^{i\alpha} \left(\vec{\mathbf{A}} + \boldsymbol{\nabla} \chi \right) \cdot \left[i \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) \psi + \boldsymbol{\nabla} \psi \right] \\
= \frac{iq\hbar}{\mu} e^{i\alpha} \left[i \vec{\mathbf{A}} \cdot \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) \psi + \vec{\mathbf{A}} \cdot \left(\boldsymbol{\nabla} \psi \right) \\
+ i \left(\boldsymbol{\nabla} \chi \right) \cdot \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) \psi + \left(\boldsymbol{\nabla} \chi \right) \cdot \left(\boldsymbol{\nabla} \psi \right) \right].$$
(35.35)

Obliczone dwa człony (35.34), (35.35) oraz hamiltonian (35.33) wstawiamy teraz do równania Schrödingera (35.32). Człony wykładnicze znoszą się i otrzymujemy

$$-\hbar \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right) \psi + i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\left(\nabla^2 \psi\right) + 2i \left(\nabla \alpha\right) \cdot \left(\nabla \psi\right) + i \left(\nabla^2 \alpha\right) \psi - \left(\nabla \alpha\right)^2 \psi \right] + \frac{iq\hbar}{\mu} \left[i\vec{\mathbf{A}} \cdot \left(\nabla \alpha\right) \psi + \vec{\mathbf{A}} \cdot \left(\nabla \psi\right) + i \left(\nabla \chi\right) \cdot \left(\nabla \alpha\right) \psi + \left(\nabla \chi\right) \cdot \left(\nabla \psi\right) \right] + \frac{iq\hbar}{2\mu} \left(\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \nabla^2 \chi \right) \psi + \frac{q^2}{2\mu} \left[\vec{\mathbf{A}}^2 + 2\vec{\mathbf{A}} \cdot \left(\nabla \chi\right) + \left(\nabla \chi\right)^2 \right] \psi + q \left(\phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}\right) \psi + V(\vec{\mathbf{r}}) \psi.$$
(35.36)

Porządkujemy powyższe wyrażenie i przegrupowujemy pewne wyrazy

$$i\hbar\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) - \hbar\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)\psi =$$

$$= -\frac{\hbar^{2}}{2\mu}\left(\nabla^{2}\psi\right) + \frac{iq\hbar}{\mu}\vec{\mathbf{A}}\cdot(\nabla\psi) + \frac{iq\hbar}{2\mu}\left(\operatorname{div}\vec{\mathbf{A}}\right)\psi$$

$$+ \frac{q^{2}}{2\mu}\vec{\mathbf{A}}^{2}\psi + q\phi\psi + V(\vec{\mathbf{r}})\psi$$

$$- \frac{\hbar^{2}}{2\mu}\left[2i\left(\nabla\alpha\right)\cdot\left(\nabla\psi\right) + i\left(\nabla^{2}\alpha\right)\psi - \left(\nabla\alpha\right)^{2}\psi\right]$$

$$+ \frac{iq\hbar}{\mu}\left[i\vec{\mathbf{A}}\cdot\left(\nabla\alpha\right)\psi + i\left(\nabla\chi\right)\cdot\left(\nabla\alpha\right)\psi + \left(\nabla\chi\right)\cdot\left(\nabla\psi\right)\right]$$

$$+ \frac{iq\hbar}{2\mu}\left(\nabla^{2}\chi\right)\psi + \frac{q^{2}}{2\mu}\left[2\vec{\mathbf{A}}\cdot\nabla\chi + \left(\nabla\chi\right)^{2}\right]\psi - q\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)\psi.$$
(35.37)

Pierwszy człon po lewej stronie i druga linia odtwarzają równanie Schrödingera sprzed cechowania. Aby się w tym upewnić wystarczy porównać drugą linię z hamiltonianem (35.28b). Zapewnienie niezmienniczości polega więc na żądaniu, aby "nowe" równanie Schrödingera odtwarzało "stare". Jest to możliwe, pod warunkiem, że drugi człon po lewej oraz trzy ostatnie linie znikać (będą równe zeru). Musimy więc w odpowiedni sposób dobrać nieznaną funkcję $\alpha(\vec{\mathbf{r}},t)$. Z porównania pochodnych czasowych (drugi składnik po lewej i ostatni po prawej) otrzymujemy pierwszy warunek dla poszukiwanej funkcji $\alpha(\vec{\mathbf{r}},t)$. Drugi warunek wynika z żądania, aby trzy ostatnie linie w (35.37) (za wyjątkiem ostatniego członu) zerowały się. W ten sposób mamy pierwszy warunek w postaci

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{q}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial t}.$$
(35.38)

Natomiast drugi warunek, po otwarciu nawiasów kwadratowych w trzech ostatnich liniach wzoru (35.37), jest następujący

$$0 = -\frac{i\hbar^{2}}{\mu} (\boldsymbol{\nabla}\alpha) \cdot (\boldsymbol{\nabla}\psi) - \frac{i\hbar^{2}}{2\mu} (\boldsymbol{\nabla}^{2}\alpha) \psi + \frac{\hbar^{2}}{2\mu} (\boldsymbol{\nabla}\alpha)^{2} \psi - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot (\boldsymbol{\nabla}\alpha) \psi - \frac{q\hbar}{\mu} (\boldsymbol{\nabla}\chi) \cdot (\boldsymbol{\nabla}\alpha) \psi + \frac{iq\hbar}{\mu} (\boldsymbol{\nabla}\chi) \cdot (\boldsymbol{\nabla}\psi) + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\boldsymbol{\nabla}^{2}\chi) \psi + \frac{q^{2}}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot (\boldsymbol{\nabla}\chi) \psi + \frac{q^{2}}{2\mu} (\boldsymbol{\nabla}\chi)^{2} \psi.$$
(35.39)

Porządkujemy powyższy warunek. Grupujemy człony zawierające $\nabla \psi$, a więc pierwszy i szósty, a także człony z potencjałem wektorowym czyli czwarty i ósmy. Dostajemy

$$0 = -\frac{i\hbar^{2}}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi - \frac{i\hbar^{2}}{2\mu} \left(\nabla^{2} \alpha \right) \psi + \frac{\hbar^{2}}{2\mu} \left(\nabla \alpha \right)^{2} \psi - \frac{q\hbar}{\mu} \left(\nabla \chi \right) \cdot \left(\nabla \alpha \right) \psi + \frac{iq\hbar}{2\mu} \left(\nabla^{2} \chi \right) \psi + \frac{q^{2}}{2\mu} \left(\nabla \chi \right)^{2} \psi.$$
(35.40)

Stąd już prawie widać rozwiązanie dla poszukiwanej funkcji $\alpha(\vec{\mathbf{r}}, t)$. Wygodnie jest jednak dalej porządkować warunek (35.40). Grupujemy wyrazy z laplasjanami ∇^2 i dostajemy

$$0 = -\frac{i\hbar^{2}}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi - \frac{i\hbar^{2}}{2\mu} \left[\left(\nabla^{2} \alpha \right) - \frac{q}{\hbar} \left(\nabla^{2} \chi \right) \right] \psi + \frac{\hbar^{2}}{2\mu} \left[\left(\nabla \alpha \right)^{2} - \frac{2q}{\hbar} \left(\nabla \chi \right) \cdot \left(\nabla \alpha \right) + \frac{q^{2}}{\hbar^{2}} \left(\nabla \chi \right)^{2} \right] \psi.$$
(35.41)

Ponieważ $\nabla^2={\rm div}\,{\rm grad},$ zaś w ostatnim członie mamy po prostu kwadrat, więc w końcu otrzymujemy warunek

$$0 = -\frac{i\hbar^{2}}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi - \frac{i\hbar^{2}}{2\mu} \left[\operatorname{div} \left(\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right) \right] \psi + \frac{\hbar^{2}}{2\mu} \left(\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right)^{2} \psi.$$
(35.42)

Jasno więc widać, że drugim warunkiem jaki musimy nałożyć na funkcję $\alpha(\mathbf{\vec{r}},)$ jest grad $\alpha = (q/\hbar)$ grad χ . Wnioskujemy więc, że jeśli transformacji cechowania potencjałów towarzyszy transformacja funkcji falowej $\psi(\mathbf{\vec{r}},t) \longrightarrow \psi'(\mathbf{\vec{r}},t) = e^{i\alpha}\psi(\mathbf{\vec{r}},t)$, to równanie Schrödingera pozostaje niezmiennicze pod warunkiem, że funkcja $\alpha(\mathbf{\vec{r}},t)$ spełnia równania

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{q}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial t}, \qquad \text{oraz} \qquad \boldsymbol{\nabla} \alpha = \frac{q}{\hbar} \, \boldsymbol{\nabla} \chi, \tag{35.43}$$

bowiem wtedy równanie (35.37) redukuje się do równania Schrödingera o postaci tej samej co przed cechowaniem. Oczywiście najprostszym rozwiązaniem równań (35.43) dla funkcji $\alpha(\vec{\mathbf{r}},t)$ jest

$$\alpha(\vec{\mathbf{r}},t) = \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}},t) \implies \psi'(\vec{\mathbf{r}},t) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}},t)\right) \psi(\vec{\mathbf{r}},t).$$
(35.44)

Tym samym kwestię niezmienniczości równania Schrödingera przy cechowaniu potencjałów pól elektromagnetycznych możemy uznać za zakończoną.

35.2.2 Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa

W głównej części wykładu wspominaliśmy także o niezmienniczości gęstości i prądu prawdopodobieństwa względem cechowania potencjałów. Niezmienniczość gęstości $\rho = \psi^* \psi$ przy transformacji (35.44) funkcji falowej jest oczywista.

Zbadamy prąd prawdopodobieństwa, który w obecności zewnętrznego pola elektromagnetycznego wyraża się wzorem (16.28), to jest

$$\vec{\mathbf{j}} = \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \right) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi$$
(35.45)

Chcemy sprawdzić, czy prąd prawdopodobieństwa jest faktycznie niezmienniczy. Żądamy więc, aby prąd po cechowaniu

$$\vec{\mathbf{j}} \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{j}}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left(\psi'^* \nabla \psi' - \psi' \nabla \psi'^* \right) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}}' \psi'^* \psi'$$
(35.46)

miał postać identyczną jak przed cechowaniem. Aby to sprawdzić, dokonujemy transformacji potencjału wektorowego według (35.27a), a funkcji falowej zgodnie z (35.44). Pamiętamy, że funkcja α proporcjonalna do funkcji cechowania χ jest rzeczywista. Z powyższego równania otrzymujemy wówczas "nowy" prąd (stosujemy notację skrótową)

$$\vec{\mathbf{j}}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ e^{-i\alpha} \psi^* \nabla \left(e^{i\alpha} \psi \right) - e^{i\alpha} \psi \nabla \left(e^{-i\alpha} \psi^* \right) \right\} - \frac{q}{\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi \right) \psi^* \psi.$$
(35.47)

Wykonujemy niezbędne różniczkowania. Otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{j}}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ e^{-i\alpha} \psi^* \left[i \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) e^{i\alpha} \psi + e^{i\alpha} \left(\boldsymbol{\nabla} \psi \right) \right] - e^{i\alpha} \psi \left[-i \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) e^{-i\alpha} \psi^* + e^{-i\alpha} \left(\boldsymbol{\nabla} \psi^* \right) \right] \right\} - \frac{q}{\mu} \left(\vec{\mathbf{A}} + \frac{\hbar}{q} \left(\boldsymbol{\nabla} \alpha \right) \right) \psi^* \psi,$$
(35.48)

bowiem $\hbar \alpha = q \chi$. Funkcje wykładnicze w nawiasie klamrowym upraszczają się

$$\vec{\mathbf{j}}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ i (\nabla \alpha) \psi \psi^* + \psi^* (\nabla \psi) + i (\nabla \alpha) \psi \psi^* + \psi (\nabla \psi^*) \right\} - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} - \frac{\hbar}{\mu} (\nabla \alpha) \psi \psi^*.$$
(35.49)

Łatwo zauważyć, że składniki zawierające $\nabla \alpha$ w nawiasie klamrowym znoszą się z ostatnim składnikiem w drugiej linii. A więc odtwarza się wzór na prąd prawdopodobieństwa identyczny z tym sprzed cechowaniem. Wnioskujemy więc, że nie tylko gęstość, ale także i prąd prawdopodobieństwa są niezmiennicze względem cechowania. A zatem piszemy

$$\vec{\mathbf{j}} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{\mathbf{j}}' = \vec{\mathbf{j}}$$
 (35.50)

Przewidywania teorii nie zależą od wyboru cechowania.

35.3 Cechowanie i mechanika kwantowa

35.3.1 Uwagi wstępne

W poprzedniej części rozdziału stwierdziliśmy, że równanie Schrödingera dla cząstki naładowanej poruszającej się w polu elektromagnetycznym jest niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów jeśli towarzyszy temu transformacja (35.44) funkcji falowej. Wrócimy raz jeszcze do tego samego problemu, ale w zupełnie inny, bardziej formalny sposób.

Przeprowadzone poprzednio rozumowanie polegało na tym, że równanie Schrödingera z "nowym" hamiltonianem (35.29) sprowadziliśmy do równania ze "starym" hamiltonianem (35.28). Wypisując te dwa hamiltoniany poczyniliśmy jedno milczące lecz ważne założenie. Otóż przyjęliśmy, że operatory położenia i pędu nie ulegają zmianom. Wyjaśnienie jest następujące. Reguły kwantowania biorą się z kanonicznej relacji komutacyjnej

$$[x_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}, \tag{35.51}$$

która prowadzi do tego, że w reprezentacji położeniowej operator położenia działa jak mnożenie przez $\vec{\mathbf{r}}$, zaś operator pędu to $-i\hbar \nabla$. Relacje komutacyjne są takie same w dowolnym cechowaniu (w żaden sposób nie zależą od cechowania). Dlatego też operatory położenia i pędu są takie same w dowolnym cechowaniu. Stąd właśnie wynika, że w hamiltonianach (35.28) i (35.29) występuje ten sam operator pędu. Operator położenia wchodzący do hamiltonianu na przykład poprzez energię $V(\vec{\mathbf{r}})$ jest też taki sam w obu cechowaniach, więc $V(\vec{\mathbf{r}})$ jest niezmieniona. Powyższe uwagi zapiszemy jawnie

$$\hat{\vec{\mathbf{r}}} \equiv \hat{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{r}} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \hat{\vec{\mathbf{r}}}' \equiv \hat{\mathbf{R}}' = \vec{\mathbf{r}},$$
 (35.52a)

$$\hat{\vec{\mathbf{p}}} \equiv \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla \xrightarrow{\text{cechowanie}} \hat{\vec{\mathbf{p}}}' \equiv \hat{\mathbf{P}}' = -i\hbar \nabla,$$
 (35.52b)

gdzie wyraźnie zaznaczyliśmy, że mówimy o operatorach.

Jak wiemy z poprzednich rozważań, niezmienniczość praw fizyki (przewidywań fizycznych) przy transformacji cechowania wymaga jednak transformacji funkcji falowej, a więc stanu $|\psi(t)\rangle$ układu. Zajmiemy się teraz nieco bardziej formalnym omówieniem tego zagadnienia.

35.3.2 Transformacja wektora stanu

Założenia wyjściowe

Odwołując się do fizyki (mechaniki) klasycznej przypominamy, że jeśli przed transformacją cechowania potencjałów cząstkę opisywały klasyczne zmienne dynamiczne ($\vec{\mathbf{r}}_{kl}, \vec{\mathbf{p}}_{kl}$), to po transformacji przechodzą one w

$$\vec{\mathbf{r}}_{kl} \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{r}}_{kl}' = \vec{\mathbf{r}}_{kl},$$

$$\vec{\mathbf{p}}_{kl} \xrightarrow{cechowanie} \vec{\mathbf{p}}_{kl}' = \vec{\mathbf{p}}_{kl} + q \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t).$$
 (35.53)

Położenie nie ulega zmianie. Pęd kanoniczny jest po cechowaniu inny, jego wartość sprzed cechowania została zmieniona o $q\nabla\chi$.

Przechodząc na grunt mechaniki kwantowej nie mówimy o zmiennych dynamicznych, ale o wartościach oczekiwanych obserwabli. Wiemy, że transformacji cechowania potencjałów musi towarzyszyć zmiana stanu układu $|\psi(t)\rangle \rightarrow |\psi'(t)\rangle$. Wartości oczekiwane położenia i pędu po cechowaniu to $\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{R}}' | \psi'(t) \rangle$ oraz $\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{P}}' | \psi'(t) \rangle$. Na mocy analogii klasycznej, powinny być one związane z wartościami oczekiwanymi sprzed transformacji cechowania w następujący sposób

$$\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{R}}' | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{R}} | \psi(t) \rangle, \qquad (35.54a)$$

$$\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{P}}' | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | (\hat{\mathbf{P}} + q \nabla \chi) | \psi(t) \rangle.$$
(35.54b)

W lewych stronach wykorzystujemy teraz związki (35.52) i mamy

$$\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{R}} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{R}} | \psi(t) \rangle, \qquad (35.55a)$$

$$\langle \psi'(t) | \hat{\mathbf{P}} | \psi'(t) \rangle = \langle \psi(t) | (\hat{\mathbf{P}} + q \nabla \chi) | \psi(t) \rangle, \qquad (35.55b)$$

które posłużą nam do wyznaczenia transformacji

$$|\psi\rangle \xrightarrow{cechowanie} |\psi'\rangle.$$
 (35.56)

Operator T

Transformacja (35.56) musi być związana z pewnym operatorem T (w ogólności zależnym od cechowania, tj. od funkcji $\chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$). Piszemy więc

$$|\psi'\rangle = \mathsf{T}|\psi\rangle. \tag{35.57}$$

Zanim zajmiemy się poszukiwaniem tego operatora zauważmy, że stan $|\psi(t)\rangle$ musi być unormowany (tak samo zresztą jak stan $|\psi'(t)\rangle$. Operator T nie może zmieniać normowania stanu, więc musi być unitarny

$$\mathsf{T}\,\mathsf{T}^{\dagger} = \mathsf{T}^{\dagger}\,\mathsf{T} = \hat{1}. \tag{35.58}$$

Posługując się operatorem T w relacjach (35.55) otrzymujemy

$$\langle \psi(t) | \mathsf{T}^{\dagger} \mathbf{\hat{R}} \mathsf{T} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{\hat{R}} | \psi(t) \rangle, \qquad (35.59a)$$

$$\langle \psi(t) | \mathbf{T}^{\dagger} \hat{\mathbf{P}} \mathbf{T} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | (\hat{\mathbf{P}} + q \nabla \chi) | \psi(t) \rangle.$$
(35.59b)

Nie zakładaliśmy tu niczego o stanie $|\psi(t)\rangle$ (sprzed cechowania), więc może on być dowolny. Zatem z (35.59) wynikają relacje operatorowe

$$\mathsf{T}^{\dagger}\hat{\mathbf{R}}\,\mathsf{T} = \hat{\mathbf{R}}, \tag{35.60a}$$

$$\mathsf{T}^{\dagger}\hat{\mathbf{P}}\,\mathsf{T} = \hat{\mathbf{P}} + q\boldsymbol{\nabla}\chi, \tag{35.60b}$$

z których wyznaczymy jawną postać operatora T.

Jawna postać operatora T

Relacja (35.60a) implikuje, że operator T komutuje z operatorem położenia. Z jego unitarności wynika bowiem, że $\hat{\mathbf{R}} \mathbf{T} = \mathbf{T} \hat{\mathbf{R}}$. Możemy więc uznać, że T jest funkcją położenia. Skoro zaś jest także unitarny, to można go szukać w postaci $\mathbf{T} = \exp(i\hat{B}(\vec{\mathbf{r}}))$, gdzie $\hat{B}(\vec{\mathbf{r}})$ jest hermitowskim operatorem będącym funkcją tylko operatora położenia. Nie będziemy szukać operatora \hat{B} , lecz pójdziemy nieco inną drogą. Wykorzystamy w tym celu równanie (35.60b),

$$\hat{\mathbf{P}} \mathsf{T} = \mathsf{T} \hat{\mathbf{P}} + q \mathsf{T} \nabla \chi \tag{35.61}$$

co możemy zapisać w sposób równoważny, za pomocą komutatora

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}, \ \mathsf{T} \end{bmatrix} = q \,\mathsf{T} \,\boldsymbol{\nabla} \chi. \tag{35.62}$$

Operator pędu to $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla$, który dal dowolnej funkcji położenia $G(\vec{\mathbf{r}})$ spełnia relację komutacyjną

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{P}}, \ G(\vec{\mathbf{r}}) \end{bmatrix} = -i\hbar\nabla G(\vec{\mathbf{r}}). \tag{35.63}$$

Dowód tej relacji można przeprowadzić tak samo jak dowód związku (34.23), dlatego też pominiemy go w tym miejscu. Przyrównując prawe strony formuł (35.62) i (35.63) (w tej ostatniej kładziemy $G = \mathsf{T}$) otrzymujemy

$$-i\hbar \nabla T = q T \nabla \chi \implies \nabla T(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{iq}{\hbar} T(\vec{\mathbf{r}}) \nabla \chi,$$
 (35.64)

gdzie jawnie zaznaczyliśmy, że poszukiwany operator ${\sf T}$ jest funkcją położenia. Scałkowanie powyższego równania daje następujący wynik

$$\mathsf{T}(\vec{\mathbf{r}}) = C_0 \exp\left[\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}})\right]$$
(35.65)

Z unitarności T wynika warunek $|C_0|^2 = 1$, więc najprościej jest wziąć $C_0 = 1$ (globalny czynnik fazowy i tak nie ma znaczenia). Kończąc nasze rozumowanie stwierdzamy, że

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) = \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\chi(\vec{\mathbf{r}})\right].$$
(35.66)

Operator T jest funkcją położenia (jest także parametryzowany przez czas t), więc w reprezentacji położeniowej mamy od razu

$$\langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi \xrightarrow{\text{cechowanie}} \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi' = \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\chi(\vec{\mathbf{r}},t)\right] \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi.$$
 (35.67)

Wniosek ten jest dokładnie zbieżny z uzyskanym poprzednio. Transformacja cechowania potencjałów musi być (aby zapewnić niezmienniczość teorii) stowarzyszona z transformacją funkcji falowej, polegającą na pomnożeniu przez czynnik fazowy zmieniający się od punktu do punktu. Czynnik ten nie jest jednym, globalnym czynnikiem fazowym. A zatem czynnika tego nie wolno opuścić.

35.3.3 Ewolucja wektora stanu

Wykazaliśmy już, że równanie Schrödingera jest niezmiennicze względem transformacji cechowania, przy czym funkcja falowa podlega transg=formacji (35.67). Zbadamy ten problem raz jeszcze, tym razem bardziej formalnie przez zastosowanie omówionego wyżej operatora T. Rozpoczynamy zn.ow od pełnego równania Schrödingera (w "starym" cechowaniu) ma ogólną postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$
(35.68)

Szukamy odpowiedniego równania ruchu dla wektora stanu w "nowym" cechowaniu, tj. dla $|\psi'(t)\rangle = \hat{T} |\psi(t)\rangle$. Oczywiście więc, pochodną czasową "nowego" keta to

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = i\hbar \mathsf{T} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle + i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathsf{T}\right) |\psi(t)\rangle.$$
(35.69)

Pochodna \hat{T} wynika z jego definicji, zatem

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = \mathbf{T} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle - q\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right) \mathbf{T} |\psi(t)\rangle.$$

$$= \mathbf{T} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle - q\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right) |\psi'(t)\rangle, \qquad (35.70)$$

bowiem $\mathsf{T}|\psi(t)\rangle = |\psi'(t)\rangle$. Pochodną czasową "starego" keta eliminujemy za pomocą równania Schrödingera (35.68) gdzie wstawiamy także $|\psi(t)\rangle = \mathsf{T}^{\dagger}|\psi'(t)\rangle$. W ten sposób otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = = \mathbf{T} \hat{H} \mathbf{T}^{\dagger} |\psi'(t)\rangle - q\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right) |\psi'(t)\rangle$$

$$= \hat{H}' |\psi'(t)\rangle - q\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right) |\psi'(t)\rangle.$$
(35.71)

czyli równanie Schrödingera po transformacji cechowania. Trzeba jednak przeanalizować przetransformowany hamiltonian $\hat{H}' = \mathsf{T}\hat{H}\mathsf{T}^{\dagger}$. Hamiltonian \hat{H} cząstki bezspinowej w polu elektromagnetycznym sprzed cechowania ma postać

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\phi, \qquad (35.72)$$

gdzie nie uwzględniamy pól – oddziaływań wewnętrznych. Potencjały $\vec{\mathbf{A}}$ oraz ϕ są funkcjami położenia. Na mocy relacji (35.60a) komutują z operatorem \hat{T} . Z jego unitarności wynika więc, że

$$\hat{H}' = \mathbf{T}\hat{H}\mathbf{T}^{\dagger} = \frac{1}{2\mu} \left(\mathbf{T}\,\vec{\mathbf{p}}\,\mathbf{T}^{\dagger} - q\vec{\mathbf{A}}\right)^2 + q\phi \qquad (35.73)$$

Obliczamy przetransformowany operator pędu $\vec{\mathbf{p}}' = \mathsf{T} \vec{\mathbf{p}} \mathsf{T}^{\dagger}$. Niech $f(\vec{\mathbf{r}})$ oznacza dowolną funkcję falową na którą działa operator $\vec{\mathbf{p}}'$. Mamy więc

$$\vec{\mathbf{p}}' f(\vec{\mathbf{r}}) = e^{iq\chi/\hbar} (-i\hbar\nabla) e^{-iq\chi/\hbar} f(\vec{\mathbf{r}})
= -i\hbar e^{iq\chi/\hbar} \left[e^{-iq\chi/\hbar} \left(-\frac{iq}{\hbar} \nabla\chi \right) f(\vec{\mathbf{r}}) + e^{-iq\chi/\hbar} \nabla f(\vec{\mathbf{r}}) \right]
= (\vec{\mathbf{p}} - q(\nabla\chi)) f(\vec{\mathbf{r}})$$
(35.74)

Z dowolności funkcji falowej wynika przetransformowany operator pędu

$$\vec{\mathbf{p}}' = \mathbf{T} \, \vec{\mathbf{p}} \, \mathbf{T}^{\dagger} = \vec{\mathbf{p}} - q \, (\boldsymbol{\nabla} \chi).$$
 (35.75)

Wykorzystujemy ten wynik w operatorze (35.73), który następnie podstawiamy do równania Schrödingera (35.71) i otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\left(\mathbf{\nabla}\chi\right) - q\vec{\mathbf{A}}\right)^2 + q\left(\phi - \frac{\partial\chi}{\partial t}\right)\right] |\psi'(t)\rangle.$$
(35.76)

Rozpoznajemy "nowe" – przecechowane potencjały (35.27) i równanie (35.76) możemy przepisać w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}}'\right)^2 + q\phi'\right] |\psi'(t)\rangle$$
(35.77)

"Nowe" równanie Schrödingera, z "nowymi" potencjałami ma więc postać identyczną z odpowiednim równaniem sprzed cechowania Warunkiem tego jest transformacja

$$|\psi(t)\rangle \xrightarrow{cechowanie} |\psi'(t)\rangle = \mathsf{T}|\psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\chi(\vec{\mathbf{r}},t)\right]|\psi(t)\rangle$$
(35.78)

Innymi słowy stwierdzamy, że równanie Schrödingera rzeczywiście jest niezmiennicze względem transformacji cechowania, jeśli towarzyszy jej transformacja (35.78) stanu układu.

Powyższe rozważania nie ulegną żadnej zmianie, jeśli w hamiltonianie uwzględnimy dodatkowo potencjał $V(\vec{\mathbf{r}})$ innej natury (np. pole coulombowskie jądra atomowego). Wynika to stąd, że taki potencjał jest funkcją jedynie położenia, i komutuje z operatorem T, co wynika z relacji komutacyjnej (35.60a).

Rozdział 36

(U.15) Spin

36.1 Własności momentu pędu – spinu 1/2

36.1.1 Sformułowanie abstrakcyjne

Ograniczymy się teraz do przypadku s = 1/2 (zresztą najczęstszego w praktycznych zastosowaniach). Przestrzeń $\mathcal{E}_{1/2}$ stanów jest więc (2s + 1) = 2-wymiarowa. Bazę w tej przestrzeni tworzą dwa stany (wektory)

$$|+\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle,$$
 (36.1a)

$$|-\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle.$$
 (36.1b)

Stany te tworzą bazę w przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2},$ a zatem spełniają relację zupełności

$$|+\rangle\langle+|+|-\rangle\langle-| = \hat{\mathbf{1}}.$$
(36.2)

Przyjmujemy ponadto, że stany te są unormowane i ortogonalne

$$\langle + | + \rangle = \langle - | - \rangle = 1.$$
 (36.3a)

$$\langle + | - \rangle = \langle - | + \rangle = 0.$$
 (36.3b)

Dowolny wektor $\mid \chi \, \rangle \in \mathcal{E}_{1/2}$ ma więc postać kombinacji liniowej

$$|\chi\rangle = C_+ |+\rangle + C_- |-\rangle. \tag{36.4}$$

Zgodnie więc z postulowanym przepisem (17.4) możemy napisać indexspin1/2!operatory spinu

$$\vec{\mathbf{S}}^{2} |\pm\rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \hbar^{2} |\pm\rangle = \frac{3}{4} \hbar^{2} |\pm\rangle, \qquad (36.5a)$$

$$S_3 |\pm\rangle = \pm \hbar |\pm\rangle. \tag{36.5b}$$

Mówimy, że stany $|\pm\rangle$ są stanami własnymi spinu 1/2. Stan $|+\rangle$ nazywany bywa "spinem w górę", zaś stan $|-\rangle$ "spinem w dół". Nazwy te wynikają z relacji (36.5b).

Idąc dalej, adaptujemy ogólną teorię momentu pędu do przypadku spinu 1/2. Tworzymy więc operatory podnoszący i obniżający

$$S_{\pm} = S_1 \pm i S_2. \tag{36.6}$$

Korzystając z ogólnych, uprzednio wyprowadzonych relacji, możemy dalej napisać

$$S_{+}|+\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_{s}(m_{s}+1)} |s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} + 1\rangle = 0,$$
(36.7a)

$$S_{+}|-\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_{s}(m_{s}+1)} |s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} + 1\rangle$$

$$= \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2} + 1)} |s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$$

$$= \hbar \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} |+\rangle = \hbar |+\rangle.$$
(36.7b)

Pierwsza z powyższych równości wynika stąd, że w przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2}$ nie ma wektora $|s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} + 1 \rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{3}{2} \rangle$. (ponadto wyrażenie pod pierwiastkiem daje zero). Zupełnie analogicznie, dla operatora obniżającego otrzymamy

$$S_{-}|+\rangle = \hbar |-\rangle, \qquad S_{-}|-\rangle = 0.$$
(36.8)

Z określeń (36.6 wynika oczywiście, że

$$S_1 = \frac{1}{2}(S_+ + S_-), \qquad S_2 = \frac{i}{2}(S_- - S_+).$$
 (36.9)

Korzystając z wzorów (36.7) i (36.8) natychmiast otrzymujemy

$$S_1|+\rangle = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)|+\rangle = \frac{\hbar}{2}|-\rangle,$$
 (36.10a)

$$S_1|-\rangle = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)|-\rangle = \frac{\hbar}{2}|+\rangle.$$
 (36.10b)

Zupełnie tak samo mamy

$$S_2|+\rangle = \frac{i}{2}(S_- - S_+)|+\rangle = \frac{i\hbar}{2}|-\rangle,$$
 (36.11a)

$$S_2|-\rangle = \frac{i}{2}(S_- - S_+)|-\rangle = -\frac{i\hbar}{2}|+\rangle.$$
 (36.11b)

 S_2 jako składowa operatora spinu (momentu pędu) jest z założenia operatorem hermitowskim. Nie powinien jednak niepokoić fakt, że w powyższych wzorach S_2 działając na stany $|\pm\rangle$ produkuje liczby zespolone. Stany $|\pm\rangle$ nie są stanami własnymi operatora S_2 więc liczby $\pm i\hbar/2$ nie są wartościami własnymi i nie muszą być rzeczywiste.

Podkreślmy raz jeszcze, że po prostu adaptujemy ogólną teorię momentu pędu do przypadku szczególnego, w którym (ze względów historycznych) stosujemy nieco inną notację. Oczywiście kluczową rolę odgrywają kanoniczne relacje komutacyjne (17.3), charakterystyczne dla momentu pędu.

36.1.2 Spin 1/2 w dowolnym kierunku

Kierunek w przestrzeni jest wyznaczony przez wektor jednostkowy

$$\vec{\mathbf{n}} = (\sin\theta\cos\varphi, \ \sin\theta\sin\varphi, \ \cos\theta), \tag{36.12}$$

gdzie θ i φ są zwykłymi kątami sferycznymi. Operator rzutu spinu na dowolny kierunek, to rzut operatora spinu na tenże kierunek

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} = \vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = S_x \sin \theta \cos \varphi + S_y \sin \theta \sin \varphi + S_z \cos \theta$$
$$= \frac{\hbar}{2} (\sigma_x \sin \theta \cos \varphi + \sigma_y \sin \theta \sin \varphi + \sigma_z \cos \theta).$$
(36.13)

Korzystając z jawnej postaci macierzy Pauliego możemy operator $S_{\vec{n}}$ zapisać w postaci macierzowej

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix}, \qquad (36.14)$$

Wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$

Znajdźmy najpierw wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$. Sprowadza się to do znalezienia wartości własnych macierzy (36.14) (z dokładnością do czynnika $\hbar/2$)

$$\det \begin{pmatrix} \cos \theta - \lambda & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta - \lambda \end{pmatrix} = 0.$$
(36.15)

Skąd wynika równanie

$$-(\cos\theta + \lambda)(\cos\theta - \lambda) - \sin^2\theta = 0.$$
(36.16)

Trywialne rozwiązanie trójmianu kwadratowego prowadzi do

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2}$$
 – wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$. (36.17)

Wniosek ten jest zgodny z dyskusją równości (17.24). Kierunek
 $\vec{\mathbf{n}}$ jest "równie dobry" jak każdy inny.

Wektory własne operatora $S_{\vec{n}}$

Szukamy teraz wektorów własnych operator
a $S_{\vec{\mathbf{n}}}.$ Dla pierwszej wartości własnej $\lambda_1=\hbar/2$ m
amy równanie

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} | \phi_1 \rangle = \frac{\hbar}{2} | \phi_1 \rangle \qquad \Longrightarrow \qquad S_{\vec{\mathbf{n}}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \qquad (36.18)$$

gdzie wektor własny $|\phi_1\rangle$ przedstawiliśmy w reprezentacji (17.12). Po podstawieniu macierzy (36.14) otrzymujemy równanie

$$\begin{pmatrix} \cos\theta - 1 & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0.$$
(36.19)

Powstały układ równań jest zależny, więc bierzemy tylko jedno równanie

$$\alpha \left(\cos \theta - 1\right) + \beta e^{-i\varphi} \sin \theta = 0, \qquad (36.20)$$

skąd otrzymujemy

$$\beta = \alpha \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} e^{i\varphi} = \alpha \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} e^{i\varphi}, \qquad (36.21)$$

co wynika z elementarnej trygonometrii i gdzi
e α jest dowolne. A więc wartości własnej
 $\lambda_1=\hbar/2$ odpowiada wektor własny

$$|\phi_1\rangle = \alpha \begin{pmatrix} 1\\ e^{i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2) \end{pmatrix}, \qquad (36.22)$$

który trzeba jeszcze unormować (co pozwoli pozbyć się stałej dowolnej $\alpha).$ A zatem

$$1 = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = |\alpha|^2 \left(1 + \operatorname{tg}^2(\theta/2) \right) = |\alpha|^2 \frac{1}{\cos^2(\theta/2)}$$
$$\implies |\alpha| = \cos(\theta/2). \tag{36.23}$$

Wybieramy czynnik fazowy równy $e^{-i\varphi/2}$ i pierwszy (unormowany) wektor własny operatora $S_{\vec{\mathbf{n}}}$ zapisujemy w postaci

$$|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\sin(\theta/2) \end{pmatrix}.$$
(36.24)

Drugi wektor własny odpowiadający $\lambda_2=-\hbar/2$ obliczamy w analogiczny sposób

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} | \phi_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} | \phi_1 \rangle \implies S_{\vec{\mathbf{n}}} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix}, \qquad (36.25)$$

skąd wynika równanie macierzowe

$$\begin{pmatrix} \cos\theta + 1 & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = 0.$$
(36.26)

Wobec liniowej zależności równań, bierzemy pierwsze i przekształcamy je korzystając z elementarnej trygonometrii

$$\alpha' (\cos \theta + 1) + \beta' e^{-i\varphi} \sin \theta = 0$$

$$\alpha' \cos^2(\theta/2) + \beta' e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) = 0,$$
 (36.27)

skąd otrzymujemy

$$\alpha' = -\beta' e^{-i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2). \tag{36.28}$$

gdzie β' jest dowolne. Wartości własnej $\lambda_2 = -\hbar/2$ odpowiada wektor własny

$$|\phi_2\rangle = \beta' \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2) \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad (36.29)$$

Normując, pozbywamy się stałej dowolnej $\boldsymbol{\beta}'.$ A zatem

$$1 = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = |\beta'|^2 \frac{1}{\cos^2(\theta/2)} \implies |\beta'| = \cos(\theta/2).$$
(36.30)

Znów wybieramy czynnik fazowy $e^{i\varphi/2}$ i drugi wektor własny operatora $S_{\vec{\mathbf{n}}}$

$$|\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2}\sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\cos(\theta/2) \end{pmatrix}.$$
(36.31)

Dla porządku sprawdźmy, czy otrzymane wektory rzeczywiście są wektorami własnymi operatora $S_{\vec{n}}$.

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} | \phi_{1} \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\sin(\theta/2) \end{pmatrix}$$
$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos\theta\cos(\theta/2) + e^{-i\varphi/2}\sin\theta\sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\sin\theta\cos(\theta/2) - e^{i\varphi/2}\cos\theta\sin(\theta/2) \end{pmatrix}$$
$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos(\theta - \frac{1}{2}\theta) \\ e^{i\varphi/2}\sin(\theta - \frac{1}{2}\theta) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} | \phi_{1} \rangle, \qquad (36.32)$$

czyli wszystko jest jak trzeba. Sprawdzenie dla drugiego wektora przebiega identycznie, więc je pominiemy.

Podsumowując stwierdzamy, że operator

$$S_{\vec{\mathbf{n}}} = \vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x \sin \theta \cos \varphi + \sigma_y \sin \theta \sin \varphi + \sigma_z \cos \theta), \qquad (36.33)$$

ma wartości własne $\lambda_{1,2} = \pm \hbar/2$, którym odpowiadają wektory własne

$$|+\rangle_{\vec{\mathbf{n}}} \equiv |\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\sin(\theta/2) \end{pmatrix},$$

$$|-\rangle_{\vec{\mathbf{n}}} \equiv |\phi_2\rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2}\sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\cos(\theta/2) \end{pmatrix},$$
(36.34)

gdzie znaki wewnątrz ketów wskazują znak wartości własnej, zaś indeks $\vec{\mathbf{n}}$ określa, na jaki kierunek rzutujemy.

Zauważmy tutaj, że iloczyn skalarny

$${}_{z}\langle +|+\rangle_{\vec{\mathbf{n}}} = (1, 0) \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} = e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2), \qquad (36.35)$$

jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że spin 1/2 mający rzut + $\hbar/2$ na kierunek \vec{n} , w wyniku pomiaru rzutu na oś z da wartość + $\hbar/2$. Analogiczne interpretacje można przypisać i innym, podobnym iloczynom skalarnym.

Wartości oczekiwane

Pouczające jest jawne obliczenie wartości oczekiwanych dla operatorów S_k , gdy cząstka o spinie 1/2 jest przygotowana w jednym ze stanów (36.34). Wykonajmy więc przynajmniej niektóre obliczenia. Zgodnie z omówionymi wyżej regułami mamy

$$\langle \phi_{1} | S_{x} | \phi_{1} \rangle =$$

$$= \left(e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2), \ e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \right) \left(\begin{array}{c} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{array} \right)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left(e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2), \ e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \right) \left(\begin{array}{c} e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{array} \right)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left(e^{i\varphi} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) + e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) \right)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{2} \sin \theta \left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} \right)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi.$$

$$(36.36)$$

Zupełnie analogicznie obliczamy wartość oczekiwaną S_x dla układu w stanie $|\phi_2\rangle$

$$\langle \phi_2 | S_x | \phi_2 \rangle = = \left(-e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2), \ e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \right) \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \left(-e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2), \ e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \right) \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \left(-e^{i\varphi} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) - e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) \right) = -\frac{\hbar}{2} \sin\theta\cos\varphi.$$
 (36.37)

Takie same obliczenia przeprowadzamy dla pozostałych składowych operatora spinu. Korzystając z elementarnych wzorów trygonometrycznych dla operatora S_y otrzymujemy

$$\langle \phi_1 | S_y | \phi_1 \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi, \langle \phi_2 | S_y | \phi_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi.$$
 (36.38)

Natomiast dla operatora S_z łatwo pokazać, że

$$\langle \phi_1 | S_z | \phi_1 \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta,$$

$$\langle \phi_2 | S_z | \phi_2 \rangle = -\frac{\hbar}{2} \cos \theta.$$
 (36.39)

Warto tu przypomnieć, że zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej, pojedynczy pomiar którejkolwiek z obserwabli S_k , (k = x, y, z) zawsze daje rezultat $\pm \hbar/2$ – jedną z wartości własnych. Dopiero wielokrotny pomiar w układzie przygotowanym zawsze tak samo, prowadzi do wartości średnich – wartości oczekiwanych podanych w powyższych wzorach.

36.2 Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie s

36.2.1 Wektory stanu – spinory

Uogólnimy to nieco rozważania z części głównej wykładu. Rozważymy cząstkę o spinie s niekoniecznie równym $\frac{1}{2}$. Tak jak uprzednio, rozszerzamy zbiór obserwabli niezbędnych do pełnego opisu stanu cząstki. Zupełne zbiory obserwabli komutujących (ZZOK) są powiększone o operatory $\vec{\mathbf{S}}^2$ oraz S_3 . Ponownie, dla cząstki danego typu liczba kwantowa s – wartość własna $\vec{\mathbf{S}}^2$, jest ustalona. Wszystkie kety dla danej cząstki odpowiadają tej jednej wartości s, więc operator $\vec{\mathbf{S}}^2$ służy tylko do ustalenia s. Operator S_3 określa liczbę kwantową m_s , która może przyjmować (2s + 1) różnych wartości. Liczbę m_s musimy uwzględnić przy opisie stanu cząstki. Przestrzeń zmiennych określających stan cząstki musi zatem "wzrosnąć", aby uwzględnić zmienne spinowe. W reprezentacji położeniowej zapisujemy to tak

$$|\psi\rangle = \sum_{m_s} \int d^3r \ |\vec{\mathbf{r}}, m_s\rangle \langle \vec{\mathbf{r}}, m_s |\psi\rangle.$$
(36.40)

Występująca tu wielkość $\langle \vec{\mathbf{r}}, m_s | \psi \rangle$ jest uogólnieniem "'zwykłej"' funkcji falowej, bowiem jest dodatkowo numerowana wartością m_s – rzutem spinu na oś z. Aby scharakteryzować stan układu musimy podać (2s + 1) funkcji falowych, dodatkowo numerowanych indeksem m_s .

Mamy więc (2s + 1) funkcji, które wygodnie jest zapisać w postaci wektora (kolumny)

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \psi_{m_s=s}(\vec{\mathbf{r}}) &= \langle \vec{\mathbf{r}}, m_s = s | \psi \rangle \\ \psi_{m_s=s-1}(\vec{\mathbf{r}}) &= \langle \vec{\mathbf{r}}, m_s = s - 1 | \psi \rangle \\ \dots \dots \dots \\ \psi_{m_s=-s+1}(\vec{\mathbf{r}}) &= \langle \vec{\mathbf{r}}, m_s = -s + 1 | \psi \rangle \\ \psi_{m_s=-s}(\vec{\mathbf{r}}) &= \langle \vec{\mathbf{r}}, m_s = -s | \psi \rangle \end{pmatrix},$$
(36.41)

który umówimy się nazywać spinorem (spinową funkcją falową) dla cząstki o spinie s. W szczególnym przypadku s = 0 spinor (jak już wspominaliśmy) redukuje się do kolumny z jednym elementem, a więc pozostaje "zwykłą" funkcją falową.

Spinor (funkcja falowa) sprzężony do $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ to "wiersz" mający (2s+1) elementów

$$\Psi^{\dagger}(\vec{\mathbf{r}}) = (\psi_{m_s=s}^{*}(\vec{\mathbf{r}}), \psi_{m_s=s-1}^{*}(\vec{\mathbf{r}}), \dots, \psi_{m_s=-s+1}^{*}(\vec{\mathbf{r}}), \psi_{m_s=-s}^{*}(\vec{\mathbf{r}}))$$

= $(\langle \psi | \vec{\mathbf{r}}, m_s = s \rangle \dots, \langle \psi | \vec{\mathbf{r}}, m_s = -s \rangle).$ (36.42)

Zgodnie z zasadami algebry iloczyn skalarny dwóch spinorów (spinowych funkcji falowych) opisujących cząstkę o spinie s zapisujemy jako

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int d^3 r \, \Phi^{\dagger}(\vec{\mathbf{r}}) \, \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3 r \, \sum_{m_s} \phi_{m_s}^*(\vec{\mathbf{r}}) \, \psi_{m_s}(\vec{\mathbf{r}}). \tag{36.43}$$

Warunek normalizacji przyjmuje więc postać

$$1 = \|\Psi\|^{2} = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^{3}r \ \Psi^{\dagger}(\vec{\mathbf{r}}) \ \Psi(\vec{\mathbf{r}})$$
$$= \int d^{3}r \ \sum_{m_{s}} \ \psi^{*}_{m_{s}}(\vec{\mathbf{r}}) \ \psi_{m_{s}}(\vec{\mathbf{r}}).$$
(36.44)

Powyższe, dość elementarne wyrażenia dotyczą cząstki o spinie s, gdy spinowa funkcja falowa ma (2s + 1) składowych.

Wyrażenia dotyczących np. obliczania pradwdopodobieństw, elementów macierzowych operatorów $\hat{A} \otimes \hat{S}$ itp., zostały przedstawione w części głównej wykładu dla przypadku $s = \frac{1}{2}$. Ich uogólnienie na przypadek dowolnego s, w świetle powyższych uwag nie powinno stanowić poważniejszego problemu. Po prostu sumowanie po m_s ma wtedy inny zakres.

36.3 Przykłady operatorów dla $s = \frac{1}{2}$

Dla elektron
u $s=\frac{1}{2},$ i odpowiedni spinor ma dwie składowe – jest dwu
wymiarowy. Zapisujemy go w postaci

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}}, m_{s} = +\frac{1}{2} | \psi \rangle \\ \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}}, m_{s} = -\frac{1}{2} | \psi \rangle \end{pmatrix}.$$
(36.45)

Postać iloczynu skalarnego i warunku normowania takiego dwuskładnikowego spinora wynikają oczywiście z ogólnych relacji (36.43) i (36.44) i ogranicza się do dwóch składników. Spinor (36.45) jest zapisany w bardzo ogólnej postaci, bo funkcje ψ_+ i ψ_- mogą zupełnie różne.

Postępujemy dalej podobnie jak w głównej części wykładu Niech \hat{A} oznacza operator orbitalny (w reprezentacji położeniowej). Niech \hat{S} będzie operatorem spinowym, który dla cząstki o spinie $s = \frac{1}{2}$ jest reprezentowany przez hermitowską macierz 2 × 2, której współczynniki S_{jk} , (j, k = 1,)2, są liczbami zespolonymi. Złożenie tych dwóch operatorów zapiszemy jako $(\hat{A} \otimes \hat{S})$, czyli jako tak zwany iloczyn tensorowy operatorów. Działanie tego operatora na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ zdefiniujemy następująco

$$(\hat{A} \otimes \hat{S}) \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = (\hat{A} \otimes \hat{S}) \begin{pmatrix} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) \\ \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

$$= \hat{A} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) \\ \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

$$= \hat{A} \begin{pmatrix} S_{11} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + S_{12} \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \\ S_{21} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + S_{22} \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} S_{11} \hat{A} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + S_{12} \hat{A} \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \\ S_{21} \hat{A} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + S_{22} \hat{A} \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} = \Psi'(\vec{\mathbf{r}}).$$

$$(36.46)$$

Zauważmy, że gdybyśmy w drugim kroku powyższej formuły najpierw podziałali operatorem \hat{A} na składowe spinora, a potem przemnożyli tak powstały spinor z lewa przez macierz \hat{S} , to wynik byłby ten sam, bo współczynniki macierzy to liczby zespolone.

Dwa przypadki szczególne warte są uwagi.

• Na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ działamy tylko operatorem orbitalnym. Wówczas bierzemy $\hat{\mathcal{S}} = \hat{\mathbf{1}}$ (macierz jednostkowa, czyli $\mathcal{S}_{ij} = \delta_{ij}$). Wzór (17.18) redukuje się do

$$\hat{A}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = (\hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \hat{A} \psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) \\ \hat{A} \psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}.$$
(36.47)

• Na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ działamy tylko operatorem spinowym. W tym wypadku kładziemy $\hat{A} = \hat{\mathbf{1}}$. Wzór (17.18) daje wtedy

$$\hat{\mathcal{S}}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = (\hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathcal{S}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11}\psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + \mathcal{S}_{12}\psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \\ \mathcal{S}_{21}\psi_{+}(\vec{\mathbf{r}}) + \mathcal{S}_{22}\psi_{-}(\vec{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}.$$
(36.48)

Zwróćmy uwagę, że po lewych stronach wyrażeń (36.47) i (36.48) pominęliśmy jawny zapis iloczynu tensorowego operatorów (co zresztą zwykle robi się w praktyce).

Przykład 1. Operator spinowy

Omówimy działanie operatora S_+ (por. wzory (36.6) i następne) na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ typu (17.36). Na podstawie relacji (36.7) wiemy, że

$$S_{+}|+\rangle = S_{+}\begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix} = 0, \qquad S_{+}|-\rangle = S_{+}\begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}.$$
(36.49)

Operatorowi S_+ odpowiada więc macierz

$$S_{+} = \hbar \left(\begin{array}{cc} 0 & 1\\ 0 & 0 \end{array} \right). \tag{36.50}$$

Odpowiedniość tę łatwo jest sprawdzić posługując się macierzami Pauliego. Istotnie

$$S_{+} = S_{1} + i S_{2} = \frac{1}{2} \hbar (\sigma_{x} + i \sigma_{y})$$

$$= \frac{1}{2} \hbar \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$
(36.51)

i znów mamy (36.50). Teraz badamy działanie operatora S_+ na spinor $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ dany w (17.36). Otrzymujemy

$$S_{+}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \left(\hat{\mathbf{1}} \otimes S_{+}\right)\psi(\vec{\mathbf{r}})\begin{pmatrix}\alpha_{+}\\\alpha_{-}\end{pmatrix} = \psi(\vec{\mathbf{r}})S_{+}\begin{pmatrix}\alpha_{+}\\\alpha_{-}\end{pmatrix}$$
$$= \hbar\psi(\vec{\mathbf{r}})\begin{pmatrix}\alpha_{-}\\0\end{pmatrix} = \hbar\begin{pmatrix}\psi(\vec{\mathbf{r}})\alpha_{-}\\0\end{pmatrix}.$$
(36.52)

Rezultat ten wynika zarówno z (17.42) po uwzględnieniu postaci (36.50) macierzy operatora S_+ , jak i z bezpośredniego mnożenia macierzy i wektora kolumnowego.

Przykład 2. Operator orbitalny

Składowej x-owej pędu w reprezentacji położeniowej odpowiada operator $\hat{p}_x = -i\hbar\partial_x$. Podziałajmy nim na spinor postaci (17.36). Na mocy wzoru (17.41) możemy napisać

$$\hat{p}_x \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{\mathbf{r}})}{\partial x} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \alpha_+ \\ \psi(\vec{\mathbf{r}}) \alpha_- \end{pmatrix},$$
(36.53)

bowiem liczby α_{\pm} nie podlegają różniczkowaniu względem współrzędnej x. Możemy więc macierz o współczynnikach operatorowych

$$\hat{p}_x \otimes \hat{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & 0\\ 0 & -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}, \qquad (36.54)$$

uznać za operator x-owej składowej pędu, działający na przestrzeni spinorów dwuskładnikowych.

36.4 Spin 1/2 w polu magnetycznym

36.4.1 Wprowadzenie

Będziemy tu rozważać cząstkę obdarzoną spinem 1/2 oddziałującą z zewnętrznym polem magnetycznym. Cząstką taką może być np. atom srebra używany w doświadczeniu Sterna-Gerlacha. Spin atomu jest związany ze spinem elektronu walencyjnego. Stan takiego układu można opisać funkcją falową – spinorem postaci (17.36). Nie będziemy jednak badać przestrzennej (orbitalnej) części. Skoncentrujemy się na zmiennych spinowych, które są niezależne. Po prostu będziemy mówić o cząstce ze spinem 1/2, nie precyzując przy tym jaką cząstkę mamy na myśli.Dla ustalenia uwagi możemy myśleć o atomie srebra, lub o innej cząstce, której spin związany jest z elektronem.

Cząstka taka posiada spinowy moment magnetyczny

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} = g \, \frac{\mu_B}{\hbar} \, \vec{\mathbf{S}} = -g \, \frac{|e|}{2m_e} \, \vec{\mathbf{S}}, \tag{36.55}$$

gdzie g – współczynnik giromagnetyczny (równy 2 dla elektronu, a na ogół zależny od typu badanej cząstki). $\vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\boldsymbol{\sigma}}$ jest oczywiście operatorem spinu 1/2. Energia oddziaływania momentu magnetycznego z polem o indukcji $\vec{\mathbf{B}}$ wynosi

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathbf{B}} = \frac{g|e|}{2m_e} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{B}}.$$
(36.56)

Na tej podstawie określimy hamiltonian spinu1/2w polu magnetycznym

$$\hat{H} = \frac{g|e|}{2m_e} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{B}}.$$
(36.57)

Rozważania nasze mają (jak i poprzednio) charakter półklasyczny, bowiem pole magnetyczne bierzemy jako zadaną funkcję położenia i czasu. Ponieważ nie badamy tu ruchu cząstki, a tylko jej stan spinowy, więc zależność pola $\vec{\mathbf{B}}$ od położenia jest czysto parametryczna i nie ma większego znaczenia. Hamiltonian (36.57) z różnie zadanym polem $\vec{\mathbf{B}}$ jest często stosowanym modelem wielu różnorodnych zjawisk. Model ten stosuje się, gdy przestrzeń stanów układu można ograniczyć do przestrzeni dwuwymiarowej (układ o dwóch stanach).

Interesować nas będzie ewolucja czasowa spinu1/2rządzona hamiltonianem postaci (36.57) przy specyficznie dobranym polu magnetycznym.

36.4.2 Pole statyczne i pole zmienne w czasie

Pole magnetyczne $\vec{\mathbf{B}} = \vec{\mathbf{B}}(t)$ występujące w hamiltonianie (36.57) można zadawać na różne sposoby. W rozdziale tym rozważymy sytuację, w której

$$\vec{\mathbf{B}} = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0). \tag{36.58}$$

Pole to jest superpozycją dwóch pól. Wzdłuż osi z mamy pole statyczne o indukcji B_0 , zaś w płaszczyźnie xy pole o amplitudzie B_1 wirujące wokół osi z. To drugie pole można powiązać z polem spolaryzowanej kołowo fali elektromagnetycznej poruszającej się w kierunku osi z. Zwykle częstość takiej fali leży w radiowym zakresie widma. Podstawiając pole (36.58) do (36.57), otrzymujemy hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{g|e|}{2m_e} (S_x B_1 \cos \omega t + S_y B_1 \sin \omega t + S_z B_0).$$
(36.59)

Wprowadzamy oznaczenia

$$\omega_0 = \frac{g|e|}{2m_e} B_0, \qquad \qquad \omega_1 = \frac{g|e|}{2m_e} B_1, \qquad (36.60)$$

które mają (co łatwo sprawdzić) wymiar częstości (prędkości kołowej), tj. $[\omega_{0,1}] = s^{-1}$. Wobec tego hamiltonian zapisujemy jako

$$\hat{H} = \omega_0 S_z + \omega_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t).$$
(36.61)

Wyrażając operatory spinu przez macierze Pauliego nadajemy hamiltonianowi postać macierzy

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1(\cos\omega t - i\sin\omega t) \\ \omega_1(\cos\omega t + i\sin\omega t) & -\omega_0 \end{pmatrix} \\
= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}.$$
(36.62)

Zanim przejdziemy do rozwiązywania zależnego od czasu równania Schrödingera z powyższym hamiltonianem, omówimy pewne własności tegoż hamiltonianu. Założymy najpierw, że nie ma fali padającej (czyli $\vec{\mathbf{B}}_1 = 0$, a co za tym idzie $\omega_1 = 0$). W takim przypadku

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$
(36.63)

Oczywiście stany własne \hat{H}_0 to

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, \qquad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}, \qquad (36.64)$$

przy czym

$$\hat{H}_0 |1\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2} |1\rangle, \qquad \hat{H}_0 |2\rangle = -\frac{\hbar\omega_0}{2} |2\rangle.$$
(36.65)

Pole statyczne rozszczepia stany spinowe tak, że mamy do czynienia z układem dwupoziomowym, w którym różnica energii pomiędzy dwoma poziomami wynosi $\hbar\omega_0$.



Rys. 36.1: Układ dwupoziomowy.

Stan $|1\rangle$ możemy więc nazwać stanem wzbudzonym (o wyższej energii), zaś $|2\rangle$ to stan podstawowy. Taka dodatkowa interpretacja pozwala stwierdzić, że hamiltonian (36.62) opisuje oddziaływanie układu (który możemy nazwać atomem) dwupoziomowego z falą elektromagnetyczną. Rzeczywiście, znane w optyce kwantowej tzw. optyczne równania Blocha, opisujące oddziaływanie atomu dwupoziomowego z monochromatyczną falą świetlną wynikają z hamiltonianu o identycznej formalnej postaci. Oczywiście sens fizyczny optycznych równań Blocha (i odpowiednich parametrów w nich występujących) jest zupełnie inny. Tym niemniej formalna (matematyczna) postać równań pozostaje taka sama.

36.4.3 Równanie Schrödingera

Celem naszych rozważań jest zbadanie ewolucji stanu spinowego $|\chi(t)\rangle$ pod wpływem pola magnetycznego (36.58). Szukać więc będziemy rozwiązania równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = \hat{H} |\chi(t)\rangle, \qquad (36.66)$$

gdzie \hat{H} jest hamiltonianem (36.62). Rozwiązania mają spełniać warunek początkowy, zadany w ogólny sposób

$$|\chi(0)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(0) \\ \chi_2(0) \end{pmatrix}, \qquad (36.67)$$

gdzie $\chi_i(t_0)$ są liczbami zespolonymi, spełniającymi warunek normowania, to jest

$$\langle \chi(0) | \chi(0) \rangle = |\chi_1(0)|^2 + |\chi_2(0)|^2 = 1.$$
 (36.68)

Równanie Schrödingera z hamiltonianem (36.62) przybiera postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix},$$
(36.69)

równoważną następującemu układowi równań

$$i\frac{d\chi_{1}(t)}{dt} = \frac{\omega_{0}}{2}\chi_{1}(t) + \frac{\omega_{1}}{2}e^{-i\omega t}\chi_{2}(t)$$
(36.70a)

$$i\frac{d\chi_2(t)}{dt} = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} \chi_1(t) - \frac{\omega_0}{2} \chi_2(t).$$
(36.70b)

Oczywiście funkcje $\chi_1(t)$ oraz $\chi_2(t)$ interpretujemy jako amplitudy prawdopodobieństwa tego, że odpowiednio spin jest "w górę" lub "w dół". Równie dobrze możemy mówić, ze $\chi_1(t)$ to amplituda prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie wzbudzonym (górnym), zaś $\chi_2(t)$ – w stanie podstawowym (dolnym). Właśnie układ równań jest, w optyce kwantowej, zwany optycznymi równaniami Blocha (bez efektów tłumienia – dysypacji).

Pierwszy etap rozwiązania

Będziemy teraz rozwiązywać powyższy układ równań przy uwzględnieniu warunku początkowego (36.67). Układ (36.70) jest układem sprzężonych równań różniczkowych pierwszego rzędu z zależnymi od czasu współczynnikami. Rozwiązania można poszukiwać różnymi metodami. Przedstawimy tu jedną z kilku możliwości.

Pierwszy krok rozwiązania polega na pozbyciu się zależności od czasu we współczynnikach w prawych stronach równań. W tym celu oznaczamy

$$\chi_1(t) = e^{-i\omega t/2} C_1(t)$$

$$\chi_2(t) = e^{i\omega t/2} C_2(t),$$
(36.71)

gdzie $C_j(t)$ są nowymi, poszukiwanymi funkcjami czasu. Warunki początkowe dla tych funkcji (wynikające z relacji (36.67)) są oczywiste

$$C_k(0) = \chi_k(0), \qquad k = 1, 2,$$
(36.72)

i spełniają warunek $|C_1(0)|^2 + |C_2(0)|^2 = 1$. W dalszych rozważaniach pisząc amplitudy $C_k(t)$ na ogół będziemy opuszczać argument, jest on bowiem oczywisty.

Podstawiając wyrażenia (36.71) do równań (36.70) otrzymujemy

$$\frac{\omega}{2} e^{-i\omega t/2} C_1 + i e^{-i\omega t/2} \dot{C}_1 = \frac{\omega_0}{2} e^{-i\omega t/2} C_1 + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t/2} C_2$$
(36.73a)

$$-\frac{\omega}{2} e^{i\omega t/2} C_2 + i e^{i\omega t/2} \dot{C}_2 = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t/2} C_1 - \frac{\omega_0}{2} e^{i\omega t/2} C_2.$$
(36.73b)

Dzięki podstawieniu (36.71) czynniki wykładnicze się skracają, współczynniki po prawych stronach stają się niezależne od czasu. Porządkując, dostajemy

$$i\dot{C}_{1} = \frac{\omega_{0} - \omega}{2}C_{1} + \frac{\omega_{1}}{2}C_{2}$$

$$i\dot{C}_{2} = \frac{\omega_{1}}{2}C_{1} - \frac{\omega_{0} - \omega}{2}C_{2}.$$
(36.74)

Wprowadzamy teraz pożyteczne oznaczenie

$$\Delta = \omega - \omega_0 \tag{36.75}$$

i układ równań (36.74) zapisujemy w postaci

$$\dot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} C_1 - \frac{i\omega_1}{2} C_2$$
 (36.76a)

$$\dot{C}_2 = -\frac{i\omega_1}{2}C_1 - \frac{i\Delta}{2}C_2.$$
 (36.76b)

Otrzymane równania są nadal sprzężone, lecz ich współczynniki są już niezależne od czasu.

Drugi etap rozwiązania

Jak wspominaliśmy, układ równań (36.76) można rozwiązywać na różne sposoby. Metoda przedstawiona tutaj polega na sprowadzeniu układu dwóch równań pierwszego rzędu do jednego równania drugiego rzędu. Zróżniczkujmy więc równanie (36.76a) względem czasu. Otrzymujemy

$$\ddot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} \dot{C}_1 - \frac{i\omega_1}{2} \dot{C}_2.$$
(36.77)

Za pomocą równania (36.76a) eliminujemy pochodną \dot{C}_2 i otrzymujemy

$$\ddot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} \dot{C}_1 - \frac{\omega_1^2}{4} C_1 + \frac{i\Delta}{2} \cdot \frac{i\omega_1}{2} C_2.$$
(36.78)

Ostatni czynnik może być łatwo zastąpiony za pomocą równania (36.76a), wobec czego dostajemy

$$\ddot{C}_1 = -\frac{\omega_1^2}{4} C_1 - \frac{\Delta^2}{4} C_1.$$
(36.79)

Tym samym układ równań drugiego rzędu (36.76) sprowadziliśmy do jednego równania drugiego rzędu. Wprowadzając oznaczenie

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2}, \qquad (36.80)$$

równanie dla amplitudy \mathcal{C}_1 zapisujemy w postaci

$$\ddot{C}_1 + \frac{1}{4}\Omega^2 C_1 = 0. ag{36.81}$$

Jest to równanie typu "oscylatora harmonicznego", a więc jego rozwiązanie jest natychmiastowe

$$C_1(t) = A\sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + B\cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \qquad (36.82)$$

gdzie Stałe A i B zależą od warunków początkowych. Ich obliczeniem zajmiemy się później, po wyliczeniu amplitudy $C_2(t)$. Amplitudę tę wyznaczymy z równania (36.76a)

$$\frac{i\omega_1}{2} C_2 = \frac{i\Delta}{2} C_1 - \dot{C}_1 \tag{36.83}$$

Podstawiając rozwiązanie (36.82) i dokonując prostych przekształceń otrzymamy

$$C_2(t) = \frac{\Delta A - i\Omega B}{\omega_1} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta B + i\Omega A}{\omega_1} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$$
(36.84)

Podsumowując ten etap obliczeń wypiszmy uzyskane amplitudy

$$C_1(t) = A\sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + B\cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$$
(36.85a)

$$C_2(t) = \frac{\Delta A - i\Omega B}{\omega_1} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta B + i\Omega A}{\omega_1} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \qquad (36.85b)$$

zaś stałe A i B musimy wyznaczyć z warunków początkowych.

Trzeci (ostatni) etap rozwiązania

 ω_1

Rozwiązania (36.85) w chwili początkowej muszą spełniać układ równań

$$C_1(0) = B$$
 (36.86a)
 $C_2(0) = \frac{\Delta B + i\Omega A}{4}$. (36.86b)

Rozwiązanie tego układu równań jest proste. Wyniki są następujące

$$A = i \frac{\Delta C_1(0) - \omega_1 C_2(0)}{\Omega}$$
(36.87a)

$$B = C_1(0). (36.87b)$$

Trzeba teraz podstawić obliczone stał
eAiBdo rozwiązań (36.85). Po dość elementarnych przek
ształceniach otrzymujemy

$$C_{1}(t) = C_{1}(0) \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{i}{\Omega} \left[\Delta C_{1}(0) - \omega_{1}C_{2}(0)\right] \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) , \qquad (36.88a)$$

$$C_{2}(t) = C_{2}(t) \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$$

- $\frac{i}{\Omega} \left[\omega_{1}C_{1}(0) + \Delta C_{2}(t)\right] \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$. (36.88b)

Zebranie wyników

Rozwiązanie równania Schrödingera (36.66) z hamiltonianem (36.62) dane jest przez spinor

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix}.$$
(36.89)

Podstawiając amplitudy (36.88) do równań (36.71) i uwzględniając warunki początkowe (36.72) otrzymujemy

$$\chi_1(t) = \chi_1(0)e^{-i\omega t/2}\cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{i}{\Omega} [\Delta\chi_1(0) - \omega_1\chi_2(0)]e^{-i\omega t/2}\sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)$$
(36.90a)

$$\chi_2(t) = \chi_2(0) e^{i\omega t/2} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - \frac{i}{\Omega} \left[\omega_1 \chi_1(0) + \Delta \chi_2(0)\right] e^{i\omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \qquad (36.90b)$$

gdzie obowiązują oznaczenia (36.60), a także

$$\Delta = \omega - \omega_0, \qquad \Omega = \sqrt{\Delta^2 + \omega_1^2}. \qquad (36.91)$$

Formuły powyższe stanowią ścisłe rozwiązanie równania Schrödingera dla spinu 1/2 oddziałującego z polem magnetycznym (36.58). Liczby $\chi_1(0)$ i $\chi_2(0)$ są składowymi dowolnego, unormowanego stanu początkowego spinu.

Bezpośrednim rachunkiem (choć jest to dość żmudne) można sprawdzić, że uzyskane rozwiązanie jest unormowane, tzn. że dla dowolnej chwili czasu t > 0 mamy

$$\langle \chi(t) | \chi(t) \rangle = |\chi_1(t)|^2 + |\chi_2(t)|^2 = 1.$$
 (36.92)

Nie jest to stwierdzenie nieoczekiwane, bowiem wiadomo, że równanie Schrödingera nie zmienia normy wektora stanu. Ogólne rozwiązania posłużą nam do dyskusji pewnych przypadków szczególnych.

36.4.4 Pole statyczne. Precesja Larmora

Przypadek pola statycznego odpowiada nieobecności fali elektromagnetycznej, co otrzymamy wybierając w (36.58) $B_1 = 0$ i $\omega = 0$ (oczywiście także $\omega_1 = 0$). Zgodnie z oznaczeniami (36.91) mamy wtedy $\Delta = -\omega_0$ oraz $\Omega = \omega_0$. Ogólne rozwiązania (36.90) redukują się wówczas do (dla prostoty kładziemy $t_0 = 0$)

$$\chi_{1}(t) = \chi_{1}(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_{0}t\right) - i \chi_{1}(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_{0}t\right)
= \chi_{1}(0) e^{-i\omega_{0}t/2}, \qquad (36.93a)
\chi_{2}(t) = \chi_{2}(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_{0}t\right) + i \chi_{2}(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_{0}t\right)
= \chi_{2}(0) e^{i\omega_{0}t/2}. \qquad (36.93b)$$

Określmy teraz (do tej pory dowolny) stan początkowy. Przyjmijmy, że odpowiada on spinowi "w górę" wzdłuż osi $\vec{\mathbf{n}} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, a więc według (36.34) ma postać

$$|\chi(0)\rangle = |+\rangle_{\vec{\mathbf{n}}} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2}\cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2}\sin(\theta/2) \end{pmatrix}.$$
(36.94)

Wobec tego, z powyższych równań stan spinowy w polu statycznym dany jest jako

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2}\cos(\theta/2) \\ e^{i(\varphi+\omega_0 t)/2}\sin(\theta/2) \end{pmatrix}.$$
(36.95)

Stan początkowy jest to stan, który (z prawdopodobieństwem 1) odpowiada rzutowi spinu na oś $\vec{\mathbf{n}}$ równemu $+\frac{1}{2}\hbar$. Stan $|\chi(t)\rangle$ zaś odpowiada sytuacji, gdy kierunek $\vec{\mathbf{n}}(t)$ staje się zależny od czasu poprzez zmienne w czasie kąty

$$\theta(t) = \theta = const., \qquad \varphi(t) = \varphi + \omega_0 t.$$
(36.96)

Możemy więc powiedzieć, że rzut spinu na chwilową oś $\vec{\mathbf{n}}(t)$ zawsze (z prawdopodobieństwem 1) wynosi $\frac{1}{2}\hbar$. Oś $\vec{\mathbf{n}}(t)$ wiruje wokół osi z po tworzącej stożka o kącie rozwarcia równym 2θ , z prędkością kątową wynoszącą ω_0 . A więc badany spin dokonuje precesji wokół osi z – jest to właśnie kwantowa precesja Larmora. Nietrudno sprawdzić, że w tej sytuacji rzut spinu na oś z jest stałą ruchu

$$\langle \chi(t) | S_z | \chi(t) \rangle = (\chi_1^*(t), \chi_2^*(t)) \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\hbar \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix}$$

$$= \frac{\hbar}{2} (|\chi_1(t)|^2 - |\chi_2(t)|^2)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left[\cos^2 \left(\frac{1}{2}\theta \right) - \sin^2 \left(\frac{1}{2}\theta \right) \right]$$

$$= \frac{\hbar}{2} \cos \theta = const.,$$

$$(36.97)$$

co ewidentnie nie zależy od czasu. Fakt ten wynika także stąd, że w polu statycznym mamy hamiltonian $\hat{H} = \omega_0 S_z$. Operator S_z komutuje z hamiltonianem, czyli rzeczywiście musi być stałą

447

ruchu – jego wartość oczekiwana nie zależy od czasu, tak jak to otrzymaliśmy z bezpośrednich obliczeń. Analogicznie pokażemy, że

$$\langle \chi(t) | S_x | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos(\varphi + \omega_0 t),$$
 (36.98a)

$$\langle \chi(t) | S_y | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin(\varphi + \omega_0 t).$$
 (36.98b)

A zatem wartości oczekiwane rzutu spinu na osie x i y są jawnie zależne od czasu. Wirują one wokół osi z z prędkością kątową ω_0 . W czasie długotrwałych pomiarów wartości te zwykle uśredniają się do zera.

36.4.5 Oscylacje Rabiego

Wracamy do dyskusji ogólnych rozwiązań (36.90). Dyskusję tę możemy prowadzić w języku spinu "w górę" albo "w dół" lub też możemy mówić o stanach podstawowym $|2\rangle$ i podstawowym $|1\rangle$. Wybierzemy tutaj tę drugą możliwość. Dla uproszczenia dyskusji przyjmiemy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie podstawowym $|2\rangle$. Odpowiada to przyjęciu, że

$$|\chi(0)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(0) \\ \chi_2(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$
(36.99)

W takim przypadku z formuł (36.90) dla chwil późniejszych mamy

Łatwo obliczymy prawdopodobieństwa tego, że układ jest w stanie wzbudzonym $|\,1\,\rangle$ lub w stanie podstawowym $|\,2\,\rangle$

$$P_e(t) = P_1(t) = |\chi_1(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \qquad (36.100a)$$

$$P_g(t) = P_2(t) = |\chi_2(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta^2}{\Omega^2}\sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \qquad (36.100b)$$

gdzie indeks "e" oznacza stan wzbudzony (ang. *excited*) zaś "g" odnosi się do stanu podstawowego (ang. *ground*). Ze względu na zależność $\Omega^2 = \Delta^2 + \omega_1^2$, łatwo widać, że

$$P_e(t) + P_g(t) = 1, (36.101)$$

jak być powinno. Nietrudno jest przedyskutować przebieg zjawisk w układzie dwupoziomowym. Przede wszystkim zauważmy, że statyczne pole $\vec{\mathbf{B}}_0$ powoduje energetyczne rozszczepienie stanów, a więc kreuje układ dwupoziomowy. Z drugiej strony, pole fali powoduje oscylacje prawdopodobieństw. Gdyby to pole było nieobecne ($\vec{\mathbf{B}}_1 = 0, \ \omega_1 = 0$) wówczas mielibyśmy $P_e(t) = 0, \ P_g(t) = 1$ i układ pozostaje w stanie podstawowym. W języku spinu możemy powiedzieć, że w takiej sytuacji zachodzi precesja Larmora. Oba pola odgrywają istotne, choć zupełnie inne role.

Przedyskutujmy przebieg czasowy prawdopodobieństw (36.100). Prawdopodobieństwo wzbudzenia $P_e(t)$ przyjmuje minimalną wartość zero w chwilach $\frac{1}{2}\Omega t'_n = n\pi$, (n = 0, 1, 2, ...). chwilach tych prawdopodobieństwo obsadzenia stanu dolnego jest maksymalne i równe jedności. Natomiast w chwilach $\frac{1}{2}\Omega t''_n = \frac{1}{2}\pi + n\pi$, (n = 0, 1, 2, ...), $P_e(t''_n)$ osiąga wartość maksymalną równą ω_1^2/Ω^2 , natomiast $P_g(t''_n)$ ma wtedy wartość minimalną równą Δ^2/Ω^2 . Prawdopodobieństwa oscylują sinusoidalnie – efekt te zwany jest oscylacjami Rabiego, zaś Ω to tzw. częstość Rabiego.

Badając oscylacje Rabiego mamy do dyspozycji aż trzy parametry:

- $\omega_0 \sim B_0$, kontrolujemy poprzez zmiany wartości indukcji B_0 pola statycznego;
- $\omega_1 \sim B_1$, zmieniamy dopasowując amplitudę (natężenie) fali elektromagnetycznej;



Rys. 36.2: Przykłady oscylacji Rabiego – prawdopodobieństwo znalezienia spinu "w górę". Linia kropkowana: $|\Delta| = 2\omega_1$; linia przerywana: $|\Delta| = \omega_1$; linia ciągła – rezonans: $|\Delta| = 0$. Omówienie i dyskusja w tekście.

• ω – częstość fali można dostrajać regulując generator fal.

Dopasowując te parametry możemy kontrolować $\Delta = \omega - \omega_0$ oraz $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2}$, a co za tym idzie możemy kontrolować przebieg oscylacji Rabiego. W przypadku spinu w polu magnetycznym zazwyczaj najłatwiej jest kontrolować ω_0 , bowiem pole statyczne jest zwykle wytwarzane za pomocą elektromagnesu. Regulując natężenie prądu możemy łatwo zmieniać wartość indukcji B_0 . Nietrudno jest też zmieniać częstość ω fali elektromagnetycznej (techniki radiowe są dobrze opanowane). W przypadku układu (atomu) dwupoziomowego, częstość ω_0 jest na ogół określona przez własności układu (strukturę poziomów energetycznych). Nadal jednak pozostaje możliwość manipulacji amplitudą i częstością fali.

Rysunek 36.2 przedstawia trzy przypadki oscylacji Rabiego. Przypadki te odpowiadają trzem wartościom $\Delta = \omega - \omega_0$, które realizujemy dostrajając częstości ω_0 i/lub ω . Zwróćmy uwagę, że nasze rezultaty nie zależą od znaku rozstrojenia Δ .

• W pierwszym przypadku przyjmujemy $|\Delta| = 2\omega_1$. A zatem z (36.101) mamy wówczas

$$P_e^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \sin^2\left(\frac{\sqrt{5}}{2} \,\omega_1 t\right). \tag{36.102}$$

Częstość Rabiego $\Omega = \sqrt{5} \omega_1$ jest stosunkowo duża, lecz maksymalna wartość prawdopodobieństwa znalezienia spinu w stanie "w górę" wynosi tylko 0.2.

• Drugi przypadek odpowiada $|\Delta| = \omega_1.$ Z (36.101) wynika teraz, że

$$P_e^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\sqrt{2}}{2} \omega_1 t\right).$$
(36.103)

Częstość Rabiego $\Omega = \sqrt{2} \omega_1$ jest już mniejsza, ale za to maksymalna wartość prawdopodobieństwa znalezienia spinu w stanie "w górę" wzrosła i wynosi 0.5.

• Trzeci przypadek przedstawiony na rysunku 36.2 jest przypadkiem rezonansowym, to znaczy $\omega_0 = \omega$, więc $\Delta = 0$. W tej sytuacji z (36.101) mamy

$$P_e^{(rez)}(t) = \sin^2\left(\frac{1}{2}\,\omega_1 t\,\right). \tag{36.104}$$

Częstość Rabiego $\Omega = \omega_1$ jest najmniejsza, ale prawdopodobieństwo znalezienia spinu w stanie "w górę" osiąga maksymalną możliwą wartość równą 1.

Oscylacje Rabiego (przejścia $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ z określonym prawdopodobieństwem) wiążą się ze zmianami energii układu (np. ze zmianami energii spinowego momentu magnetycznego w polu statycznym $\vec{\mathbf{B}}_0$). Energia do tego konieczna pochodzi z fali elektromagnetycznej "niosącej" zmienne pole $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$. Przejście $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ (wzbudzenie, czy też wzrost energii spinu) wymaga pochłonięcia fotonu o energii $\hbar\omega_0$. Odwrotnie, przejście $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ odpowiada emisji fotonu do pola fali. Procesy te są trudne do wykrycia, bowiem obecność fotonu może oznaczać zarówno to, że nastąpiła najpierw absorpcja, a potem emisja, jak i to, że nic nie zaszło (nie było absorpcji i foton przeleciał przez układ bez oddziaływania). W przeciągu dłuższego czasu procesy absorpcji i emisji powodują powstanie stanu dynamicznej równowagi – tyle samo fotonów jest pochłoniętych co wyemitowanych. Bilans jest zerowy. W przypadku spinu, oscylacje Rabiego wymuszane odpowiednio dobraną falą elektromagnetyczną (spolaryzowaną kołowo, o częstościach radiowych) leżą u podstaw tak zwanego rezonansu magnetycznego (NMR, ang *nuclear magnetic resonance*). W przypadku atomu dwupoziomowego fala elektromagnrtyczna ma na ogół częstości z zakresu widzialnego (lub okolic). Oscylacje Rabiego to procesy absorpcji i emisji światła. Bardziej szczegółowa analiza należy jednak do zakresu optyki kwantowej.

Przedstawiona tu teoria oscylacji Rabiego jest uproszczona i nie do końca opisuje faktyczny przebieg zjawiska. Zasadniczą przyczyną jest to, że układ dwupoziomowy (spin) oddziaływuje również z otoczeniem, a oddziaływania tego w żaden sposób nie uwzględniliśmy. Oddziaływanie takie zakłóca przebieg oscylacji i wymusza przejścia "spontaniczne" $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ – emisję. Emisja spontaniczna jest niezależna od wpływu padającej fali $\vec{\mathbf{B}}_1(t)$. Wyemitowane spontanicznie fotony są inne niż te z fali padającej – mają inny kierunek propagacji i ich detekcja jest stosunkowo łatwa. Dlatego też oddziaływanie z otoczeniem, choć komplikuje opis teoretyczny, jest pożyteczne w praktyce.

36.4.6 Widmo Mollowa

W dalszej dyskusji skoncentrujemy uwagę na atomie dwupoziomowym w polu fali elektromagnetycznej (światła). Zdefiniujmy atomowy moment dipolowy

$$\hat{\vec{\mu}} = \vec{\mu}_{12} (|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|).$$
(36.105)

Operator ten nie ma elementów diagonalnych bowiem z definicji mamy

$$\vec{\mu}_{ij} = \int d^3 r \ \psi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \ e \ \vec{\mathbf{r}} \ \psi_j(\vec{\mathbf{r}}), \tag{36.106}$$

gdzie i, j = 1, 2. Elementy diagonalne (i = j) znikają, ponieważ funkcja falowa ma określoną parzystość, zatem w przypadku diagonalnym funkcja podcałkowa jest nieparzysta i całka daje zero. To wyjaśnia kształt operatora w relacji (36.105). Z przeprowadzonej uprzednio dyskusji wiemy, że w atomie dwupoziomowym poddanym działaniu fali świetlnej zachodzą oscylacje Rabiego. Sensowne jest założenie, że atom w chwili początkowej był w stanie podstawowym. Amplitudy znalezienia atomu w stanie wzbudzonym $|1\rangle$ i podstawowym $|2\rangle$ dane są wtedy formułami (36.100). Możemy więc bez trudu obliczyć wartość oczekiwaną atomowego momentu dipolowego. Zanim do tego przejdziemy, zauważmy że

$$|1\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}(1,0) = \begin{pmatrix} 0&0\\1&0 \end{pmatrix}, \qquad (36.107a)$$

$$|2\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}(0, 1) = \begin{pmatrix} 0 & 1\\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (36.107b)

Wartość oczekiwana atomowego momentu dipolowego to

$$\langle \hat{\vec{\mu}} \rangle = \vec{\mu}_{12} \langle \chi(t) | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} | \chi(t) \rangle = \vec{\mu}_{12} [\chi_1^*(t) \chi_2(t) + \chi_1(t) \chi_2^*(t)]$$
 (36.108)

Na podstawie relacji (36.100) obliczamy

$$\chi_1^* \chi_2 = \frac{i\omega_1}{\Omega} e^{i\omega t} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \left[\cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - \frac{i\Delta}{\Omega} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right)\right].$$
(36.109)

Zapisując funkcje trygonometryczne za pomocą funkcji wykładniczych, po wymnożeniu otrzymujemy

$$\chi_1^* \chi_2 = \frac{\omega_1}{2\Omega} e^{i\omega t} \left[\frac{\Delta}{\Omega} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{\Omega} \right) e^{i(\omega + \Omega)t} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{\Omega} \right) e^{i(\omega - \Omega)t} \right].$$
(36.110)

Nietrudno teraz podstawić wyrażenie (36.110) do wzoru (36.108). W ten sposób otrzymujemy wartość oczekiwaną

$$\langle \hat{\vec{\mu}} \rangle = \vec{\mu}_{12} \left(\frac{\omega_1}{\Omega} \right) \left\{ \frac{\Delta}{\Omega} \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{\Omega} \right) \cos \left[(\omega + \Omega) t \right] - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{\Omega} \right) \cos \left[(\omega - \Omega) t \right] \right\}.$$
 (36.111)

Widzimy więc, że oscylacje atomowego momentu dipolowego są złożone. Pierwszy człon to drgania z częstością ω równą częstości fali padającej. Pozostałe dwa przyczynki to drgania z częstością przesuniętą o częstość Rabiego, tak w kierunku niebieskim $\omega_1 = \omega + \Omega$, jak i w kierunku czerwonym $\omega_2 = \omega - \Omega$.



Rys. 36.3: Widmo Mollowa - typowy przykład.

Jak wiadomo z elektrodynamiki drgający dipol jest źródłem promieniowania o częstości równej częstości oscylacji dipola. Na podstawie formuły (36.111) oczekujemy, że badany dipol będzie

emitować fale elektromagnetyczne o częstościach ω , $\omega + \Omega$ oraz $\omega - \Omega$. Innymi słowy oczekujemy, że widmo promieniowania atomu składać się będzie z trzech linii widmowych. Nasza analiza prowadzi do linii monochromatycznych. Nie uwzględniliśmy jednak emisji spontanicznej, która prowadzi do poszerzenia linii widmowych. Rysunek 36.3 przedstawia tu przykładowy wykres takiego (poszerzonego) widma. Takie trójpikowe widmo promieniowania atomu dwu[poziomowego bywa nazywane widmem Mollowa. Pełne wyjaśnienie kształtu i własności widma Mollowa wychodzi poza zakres tematyki tego wykładu. Warto jednak wiedzieć, że efekt powstawania trzy pikowego jest możliwy, co zresztą zostało potwierdzone doświadczalnie.

36.5 Pewne własności macierzy Pauliego

Lemat 36.1 Macierze Pauliego spełniają relację

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos\beta + i\,\sigma_k\,\sin\beta, \qquad k = 1, \, 2, \, 3, \qquad \beta \in \mathbb{C}. \tag{36.112}$$

Dowód. Funkcja operatora jest zdefiniowana przez rozwinięcie w szereg

$$e^{i\beta\sigma_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_k)^n}{n!}$$
(36.113)

Korzystamy z faktu, że liczba β komutuje z dowolnymi macierzami i rozdzielamy szereg na część parzystą i nieparzystą

$$e^{i\beta\sigma_{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_{k})^{2n}}{(2n)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_{k})^{2n+1}}{(2n+1)!}$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} (\sigma_{k}^{2})^{n} \frac{(-1)^{n}\beta^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_{k} (\sigma_{k}^{2})^{n} \frac{(-1)^{n}\beta^{2n+1}}{(2n+1)!}.$$
(36.114)

bowiem $i^{2n}=(-1)^n.$ Ponieważ $\sigma_k^2=1,$ więc

$$e^{i\beta\sigma_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{2n}}{(2n)!} + i \sigma_k \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{2n+1}}{(2n+1)!}.$$
(36.115)

Rozpoznajemy rozwinięcia cosinusa i sinusa, a więc otrzymujemy

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos\beta + i\,\sigma_k\,\sin\beta,\tag{36.116}$$

co było do wykazania. \blacksquare

Lemat 36.2 Dla macierzy Pauliego zachodzi następująca relacja

$$e^{i\beta\sigma_k} \sigma_j e^{-i\beta\sigma_k} = \begin{cases} \sigma_j, & \text{gdy } j = k, \\ \sigma_j \cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta), & \text{gdy } j \neq k, \end{cases}$$
(36.117)

gdzie $\beta \in \mathbb{C}$ oraz j, k = 1, 2, 3. Zauważmy, że choć indeks k pojawia się po lewej stronie równości, to jednak nie ma tu sumowania względem tego wskaźnika.

Dowód. Posługując się poprzednim lematem lewą stronę tezy zapisujemy w postaci

$$\mathcal{L}_{jk} = (\cos\beta + i\sigma_k \sin\beta) \sigma_j (\cos\beta - i\sigma_k \sin\beta), \qquad (36.118)$$

gdzie skorzystaliśmy z parzystości cosinusa i nieparzystości sinusa. Wymnażając prawą stronę pamiętamy, że macierze Pauliego nie komutują, musimy więc przestrzegać ich kolejności. Zatem mamy

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j \cos^2 \beta + i\sigma_k \sigma_j \sin \beta \cos \beta - i\sigma_j \sigma_k \sin \beta \cos \beta + \sigma_k \sigma_j \sigma_k \sin^2 \beta.$$
(36.119)

Korzystamy z określenia komutatora

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j \cos^2 \beta + ([\sigma_k, \sigma_j] + \sigma_j \sigma_k) \sigma_k \sin^2 \beta + i [\sigma_k, \sigma_j] \sin \beta \cos \beta.$$
(36.120)

Ponieważ $\sigma_k^2 = 1$, więc dostajemy

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j + [\sigma_k, \sigma_j]\sigma_k \sin^2\beta + i [\sigma_k, \sigma_j]\sin\beta\cos\beta$$

$$= \sigma_j + 2i\varepsilon_{kjp}\sigma_p\sigma_k \sin^2\beta - 2\varepsilon_{kjm}\sigma_m \sin\beta\cos\beta$$

$$= \sigma_j + 2i\varepsilon_{kjp}\sigma_p\sigma_k \sin^2\beta + \varepsilon_{jkm}\sigma_m \sin(2\beta).$$
(36.121)

Trzeci człon jest taki jak w tezie. Pozostaje zbadać drugi, przy czym iloczyn $\sigma_p \sigma_k$ wyrażamy za pomocą relacji (17.25):

$$2i\varepsilon_{kjp} \sigma_p \sigma_k \sin^2 \beta = 2i\varepsilon_{kjp} (\delta_{pk} + i\varepsilon_{pkm} \sigma_m) \sin^2 \beta$$
$$= 2i (\varepsilon_{kjk} + i\varepsilon_{kjp} \varepsilon_{pkm} \sigma_m) \sin^2 \beta.$$
(36.122)

Oczywiście $\varepsilon_{kjk} \equiv 0$, wobec czego mamy dalej dla tego składnika

$$2i \varepsilon_{kjp} \sigma_p \sigma_k \sin^2 \beta = -2 \varepsilon_{pkj} \varepsilon_{pkm} \sigma_m \sin^2 \beta$$

=
$$-2 \left(\delta_{kk} \delta_{jm} - \delta_{kj} \delta_{km} \right) \sigma_m \sin^2 \beta.$$
(36.123)

Przypominamy teraz, że po lewej stronie tezy (a zatem i po prawej) nie ma sumowania względem indeksu k. Wobec tego w kolejnym kroku

$$2i\varepsilon_{kjp}\sigma_p\sigma_k\sin^2\beta = -2(\delta_{jm} - \delta_{jk}\delta_{km})\sigma_m\sin^2\beta$$
$$= -2\sigma_j\sin^2\beta + 2\delta_{jk}\sigma_k\sin^2\beta.$$
(36.124)

Wyrażenie (36.124) to drugi składnik wzoru (36.121), a więc po podstawieniu mamy

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j - 2\sigma_j \sin^2\beta + 2\delta_{jk}\sigma_k \sin^2\beta + \varepsilon_{jkm}\sigma_m \sin(2\beta).$$
(36.125)

Rozważmy teraz dwa przypadki. Najpierw weźmy j = k. Wtedy $\delta_{jk} = 1$, drugi i trzeci człon się znoszą. Ponadto $\varepsilon_{kkm} \equiv 0$, więc i czwarty nie daje wkładu. A zatem dla j = k z (36.125) wynika

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j, \tag{36.126}$$

co dowodzi pierwszej części tezy. Natomiast dla $j \neq k$ mamy $\delta_{jk} = 0$, więc trzeci człon w (36.125) znika. Z elementarnej trygonometrii wynika więc

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j - 2\sigma_j \sin^2 \beta + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta) = \sigma_j \cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta), \qquad (36.127)$$

co kończy dowód. ■

Rozdział 37

(U.16) Dodawanie momentów pędu

37.1 Złożenie orbitalnego momentu pędu i spinu 1/2

37.1.1 Przejście do bazy sprzężonej

W praktycznych zastosowaniach potrzebujemy często złożenia orbitalnego momentu pędu i spinu 1/2. Rozważamy więc operator całkowitego momentu pędu

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}},\tag{37.1}$$

przy czym $l \ge 0$, zaś $s = \frac{1}{2}$. Problem z l = 0 jest trywialny, co zresztą dalej przedyskutujemy, bowiem dla tego przypadku many jedyną możliwość $J = s = \frac{1}{2}$, $M = m_s = \pm \frac{1}{2}$. Bez straty ogólności możemy więc przyjąć l > 0.

Chcemy skonstruować bazę sprzężoną za pomocą wektorów bazy niesprzężonej. Przypominamy, że liczby kwantowe l > 0 i $s = \frac{1}{2}$ są ustalone. Szukamy więc związków

$$|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; JM \rangle = \sum_{m_l} \sum_{m_s} C^{JM}_{l,m_l; \frac{1}{2},m_s} |l, m_l; \frac{1}{2}, m_s \rangle,$$
(37.2)

gdzie liczby kwantowe J oraz M są połówkowe. W sumie tej efektywnie są tylko dwa składniki. Wynika to stąd, że musi być spełniony warunek (18.84), który mówi, że nie znikają tylko te współczynniki Clebscha-Gordana (CG), dla których $M = m_1 + m_2 = m_l + m_s$. Ponieważ mamy tylko dwie możliwości $m_s = \pm \frac{1}{2}$, więc przy wybranym M (ustalonym po lewej stronie) automatycznie $m_l = M \pm \frac{1}{2}$. Wobec tego zamiast (37.2) piszemy

$$|j_{1} = l, j_{2} = \frac{1}{2}; JM \rangle = C_{l,M-\frac{1}{2};\frac{1}{2},+\frac{1}{2}}^{JM} |l, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2},+\frac{1}{2} \rangle + C_{l,M+\frac{1}{2};\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{JM} |l, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2},-\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.3)

Dla danych J i M mamy tylko dwa niezerowe współczynniki CG. Liczba J może przyjmować (co wynika z nierówności trójkąta) tylko dwie wartości $J = l \pm \frac{1}{2}$, więc problem sprowadza się do obliczenia czterech współczynników CG. Zmierzamy zatem do wypełnienia tabelki

$C_{lm_l,\ \frac{1}{2}m_s}^{J,M}$	$j_1 = l$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$	$j_1 = l$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$	
	$m_l = M - \frac{1}{2}$	$m_s = \frac{1}{2}$	$m_l = M + \frac{1}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$	
$J = l + \frac{1}{2}, M$					(37.4)
$J = l - \frac{1}{2}, M$					

Zanim przystąpimy do konstrukcji elementów tabeli, przypomnijmy zasadnicze warunki:

- liczby kwantowe $j_1 = l$, $j_2 = s = \frac{1}{2}$ są ustalone;
- J przyjmuje tylko dwie wartości: $J = l + \frac{1}{2}$ i $J = l \frac{1}{2}$. Stąd wynika, że tabela ma tylko dwa wiersze.
- Wybierając M i wiedząc, że $m_s = \pm \frac{1}{2}$, automatycznie ustalamy $m_l = M \mp \frac{1}{2}$. Stąd mamy tylko dwie kolumny.

Fakty te wyczerpują dostępne parametry, a więc określają rozmiar poszukiwanej tabelki. Cztery wolne miejsca zajmą współczynniki CG, które będziemy teraz obliczać.

37.1.2 Obliczenia współczynników CG

A. Obliczenia dla $J = l + \frac{1}{2}$

Niech $J = l + \frac{1}{2}$. Maksymalne dopuszczalne M to $M = l + \frac{1}{2}$. Stan taki jest tylko jeden. Nietrudno więc dokonać utożsamienia wektorów bazy sprzężonej i niesprzężonej

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle.$$
 (37.5)

Podziałajmy na lewą stronę powyższej relacji operatorem obniżającym \hat{J}_{-} , a na prawą równym mu operatorem $\hat{L}_{-} + \hat{S}_{-}$, a zatem mamy

$$\hat{J}_{-} | l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2} \rangle = (\hat{L}_{-} + \hat{S}_{-}) | l, m_{l} = l; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.6)

W myśl ogólnych reguł obniżania magnetycznej liczby kwantowej dostajemy

$$\sqrt{(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - (l+\frac{1}{2})(l-\frac{1}{2})} |l,\frac{1}{2}; J = l+\frac{1}{2}, M = l-\frac{1}{2} \rangle =
= \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} |l,m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} |l,m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.7)

W wyniku elementarnych uproszczeń otrzymujemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2} \rangle = = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l - 1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.8)

Powtarzamy procedurę. Z lewej strony (37.8) działamy operatorem \hat{J}_- , a z prawej sumą $\hat{L}_- + \hat{S}_-$. Zwróćmy uwagę, że \hat{S}_- działając na stan $|l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle$ daje zero. Wobec tego, z (37.8) mamy dalej

$$\hat{J}_{-} | l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2} \rangle =
= \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \hat{L}_{-} | l, m_{l} = l - 1; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle
+ \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \hat{S}_{-} | l, m_{l} = l - 1; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle
+ \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \hat{L}_{-} | l, m_{l} = l; \frac{1}{2}, m_{s} = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.9)

Wiemy, jak działają operatory obniżające. A więc uzyskujemy

$$\sqrt{(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - (l-\frac{1}{2})(l-\frac{3}{2}) |l,\frac{1}{2}; J = l+\frac{1}{2}, M = l-\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (l-1)(l-2)} \times |l,m_l = l-2; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}} + \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)}} \times |l,m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - l(l-1)}} \times |l,m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}.$$
(37.10)

Dwa ostatnie składniki zawierają ten sam wektor, różnią się jedynie współczynnikiem liczbowym. Powyższa relacja zawiera więc faktycznie tylko dwa wektory (tak jak to wynika z dyskusji odnośnie tabelki, którą mamy uzupełnić). Wykonujemy elementarne przekształcenia uproszczenia współczynników i otrzymujemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{3}{2} \rangle = = \sqrt{\frac{2l-1}{2l+1}} |l, m_l = l - 2; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{2}{2l+1}} |l, m_l = l - 1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.11)

Na podstawie dwóch kroków zgadujemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle = = \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.12)

Oczywiście dopuszczalna wartość liczby kwantowej M przebiega od $(l+\frac{1}{2})$ do $-(l+\frac{1}{2})$, zmieniając się z krokiem 1. Powyższą relację trzeba sprawdzić. Zrobimy to metodą indukcji matematycznej względem liczby M. Nietrudno zauważyć, że wzory (37.5) dla $M = l + \frac{1}{2}$, a także (37.11) dla $M = l - \frac{1}{2}$ są szczególnymi przypadkami (37.12). Pierwszy krok indukcji jest zatem spełniony, relacja (37.12) jest słuszna dla dwóch wartości M. Zakładamy więc słuszność (37.12) dla pewnego M. Pokażemy, że wynika stąd analogiczna relacja dla M o jeden mniejszego. Aby to wykazać, działamy jak poprzednio. Działamy operatorem J_- z lewej, a operatorem $L_- + S_-$ z prawej. Wobec tego z (37.12) otrzymujemy

$$\hat{J}_{-} | l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle =
= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{L}_{-} | l, m_{l} = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{S}_{-} | l, m_{l} = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{l-M-\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{L}_{-} | l, m_{l} = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_{s} = -\frac{1}{2} \rangle,$$
(37.13)

gdzie znowu operator S_{-} w działaniu na ostatni dał zero. Dalej dostajemy

$$\sqrt{(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - M(M-1) | l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M-1 \rangle} =
= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (M-\frac{1}{2})(M-\frac{3}{2})}
\times | l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)}
\times | l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (M+\frac{1}{2})(M-\frac{1}{2})}
\times | l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.14)

Znów zauważamy, że ostatnie dwa człony łączą się. Przez wymnożenie sprawdzamy słuszność wzoru j(j+1) - m(m-1) = (j+m)(j-m+1), dzięki czemu otrzymujemy dalej

$$\sqrt{(l+M+\frac{1}{2})(l-M+\frac{3}{2})} |l,\frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M-1 \rangle =
= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{(l+M-\frac{1}{2})(l-M+\frac{3}{2})}
\times |l,m_l = M-\frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle
+ \left[\sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} + \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{(l+M+\frac{1}{2})(l-M+\frac{1}{2})} \right]
\times |l,m_l = M-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.15)

Czynnik $\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}$ upraszcza się i dostajemy

$$\sqrt{l - M + \frac{3}{2}} | l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M - 1 \rangle =
= \sqrt{\frac{(l + M - \frac{1}{2})(l - M + \frac{3}{2})}{2l + 1}}
\times | l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle
+ \frac{1}{\sqrt{2l + 1}} \left[1 + l - M + \frac{1}{2} \right]
\times | l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.16)

Znów upraszcza się czynnik, tym razem $\sqrt{l-M+\frac{3}{2}},$ więc otrzymujemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M - 1 \rangle$$

$$= \sqrt{\frac{l + M - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{l - M + \frac{3}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.17)

Przepiszmy powyższy rezultat w nieco innej postaci, a mianowicie

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M - 1\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{l + (M - 1) + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{l - (M - 1) + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \qquad (37.18)$$

co stanowi dokładnie zgadniętą formułę (37.12) tyle, że teraz mamy w niej M - 1. Na mocy zasady indukcji "zgadnięty" wzór jest udowodniony. Zestawiając formułę (37.12) ze wzorem (37.3) odczytujemy dwa współczynniki CG (dla $J = l + \frac{1}{2}$)

$$C_{l,M-\frac{1}{2};\frac{1}{2},+\frac{1}{2}}^{J=l+\frac{1}{2},M} = \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}},$$
(37.19a)

$$C_{l,M+\frac{1}{2};\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{J=l+\frac{1}{2},M} = \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}}.$$
(37.19b)

Obliczenia dla $J = l + \frac{1}{2}$ zostały zakończone. Możemy w zasadzie już teraz wypełnić pierwszy wiersz tabeli (37.4).

B. Obliczenia dla $J = l - \frac{1}{2}$

Przechodzimy do obliczeń współczynników CG w rozkładzie (37.3), w którym tym razem, po lewej stronie występuje $J = l - \frac{1}{2}$. Obliczenia znów rozpoczynamy od przypadku, gdy M jest maksymalne. Sytuacja jest teraz nieco gorsza, bowiem maksymalna wartość $M_{max} = l - \frac{1}{2}$, odpowiada dwóm możliwościom: $m_l = l$ i $m_s = -\frac{1}{2}$, lub $m_l = l - 1$ i $m_s = \frac{1}{2}$. Spodziewamy się więc rozkładu

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2} \rangle$$

= $A |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \rangle$
+ $B |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle,$ (37.20)

gdzie liczby A i B trzeba obliczyć. Powyższa kombinacja liniowa zawiera te same wektory co stan $|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}$ obliczony w (37.8). Wektory te powinny więc być ortogonalne. Co więcej stan (37.20) musi być unormowany. Mamy zatem dwa równania na stałe A i B

$$A \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} + \frac{B}{\sqrt{2l+1}} = 0, \quad \text{oraz} \quad |A|^2 + |B|^2 = 1.$$
 (37.21)

Układ ten nie wystarcza do wyznaczenia obu liczb A i B, które są w ogólności zespolone. Ich faza jest jednakowa (co widać z pierwszego równania), lecz nie określona. Obliczenia modułów prowadzą do

$$A = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2l+1}}, \qquad \text{oraz} \qquad B = -\frac{e^{i\alpha}\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}}, \qquad (37.22)$$

zaś fazę ustalimy później. Podstawmy te rezultaty do wzoru (37.20), otrzymujemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2} \rangle$$

= $\frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \rangle$
- $\frac{e^{i\alpha}\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$ (37.23)
W myśl konwencji o fazie współczynników CG

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2 = J - j_1}^{JJ} = = \langle j_1 m_1 = j_1; j_2 m_2 = J - j_1 | j_1 j_2; JM = J \rangle,$$
(37.24)

powinien być rzeczywisty i dodatni. W naszym przypadku mamy odpowiedniości: $j_1 = l, m_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}$ oraz $m_2 = J - j_1 = (l - \frac{1}{2}) - l = -\frac{1}{2}$. Widzimy więc, że w myśl konwencji, współczynnik przy drugim z wektorów kombinacji (37.23) powinien być rzeczywisty, dodatni. Wynika stąd wybór fazy: $e^{i\alpha} = -1$ i z (37.23) dostajemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2} \rangle$$

= $-\frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \rangle$
+ $\frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$ (37.25)

Znaleźliśmy więc współczynniki CG dla $J = l - \frac{1}{2}$, gdy liczba $M = l - \frac{1}{2}$ jest maksymalna. Możemy więc teraz stosować (jak poprzednio) operatory obniżające, aby wyznaczyć następne współczynniki. Wybierzemy jednak inny sposób obliczeń.

Zauważmy, że z (37.3) wynika, że

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M\rangle = A |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle + B |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle.$$
(37.26)

gdzie A i B są odpowiednimi współczynnikami CG, zaś M leży pomiędzy $(l - \frac{1}{2})$ a $-(l - \frac{1}{2})$. Wektor ten musi być unormowany i ortogonalny do wektora $|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle$ – o tej samej liczbie M, ale o J o jeden większym wyznaczonego już w (37.12). Otrzymamy w ten sposób dwa równania, które pozwolą obliczyć moduły liczb A i B. Fazy znajdziemy na podstawie uważnej dyskusji. Możemy domyślać się, że A będzie ujemne, zaś B > 0, jak to miało miejsce powyżej. Trzeba jednak przeprowadzić obliczenia. Normowanie wektora (37.26) daje warunek

$$|A|^2 + |B|^2 = 1. (37.27)$$

Ortogonalność wektorów (37.12) i (37.26) prowadzi zaś do równania

$$A \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} + B \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} = 0.$$
(37.28)

Rozwiązania układu dwóch powyższych równań są teraz następujące

$$A = e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}, \qquad B = -e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}.$$
(37.29)

Podstawiając je do (37.26) dostajemy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle =$$

$$= e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

$$- e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.30)

Fazę określimy, żądając, aby uzyskany wynik odtwarzał (37.25) jeśli położymy M = l - pol. Widzimy, że musi być $e^{i\alpha} = -1$ (czyli A < 0
iB > 0, tak jak oczekiwaliśmy). A zatem mamy

$$|l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle =$$

$$= -\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

$$+ \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle, \qquad (37.31)$$

co oczywiście kończy obliczenia współczynników CG dla $J = l - \frac{1}{2}$. Współczynniki w (37.31) tworzą drugi wiersz tabeli (37.4).

C. Tabela współczynników Clebscha–Gordana

Skonstruowaliśmy współczynniki Clebscha-Gordana składając orbitalny moment pędu $\vec{\mathbf{L}}$ oraz spinowy $\vec{\mathbf{S}}$, przy czym liczby kwantowe określające $\vec{\mathbf{L}}$ są dowolne (oczywiście $l \ge 0$ jest całkowite, zaś m, dla ustalonego l, przebiega zbiór (-l, -l + 1, ..., l - 1, l)), natomiast spin ma wartość s = 1/2, a jego rzut na oś z wynosi $m_s = \pm 1/2$. Jedyne dopuszczalne wartości liczby J to $(l \pm \frac{1}{2})$, przy M przebiegającym od $(l \pm \frac{1}{2})$ do $-(l \pm \frac{1}{2})$. Uzyskane współczynniki pozwalają wypełnić tabelę (37.4), która przybiera postać

$$\begin{array}{c|c} C_{l\,m_{l},\ \frac{1}{2}\,m_{s}} & j_{1} = l & j_{2} = s = \frac{1}{2} \\ m_{l} = M - \frac{1}{2} & m_{s} = \frac{1}{2} & m_{l} = M + \frac{1}{2} & m_{s} = -\frac{1}{2} \end{array} \\ \hline J = l + \frac{1}{2},\ M & \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \\ J = l - \frac{1}{2},\ M & -\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \end{array}$$
(37.32)

Współczynniki zebrane w tabeli pozwalają jawnie zapisać relację (37.3) dla dwóch możliwych przypadków $J = l \pm \frac{1}{2}$. Zapiszemy je w postaci macierzowej w następujący sposób

$$\begin{pmatrix} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle \\ |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \\ -\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\ |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix},$$

$$(37.33)$$

dzięki czemu możemy zobaczyć, że współczynniki CG, mimo skomplikowanego zapisu, tworzą macierz pozwalająca przechodzić od jednej bazy do drugiej (w tym wypadku od niesprzężonej $|l, m_l; s, m_s\rangle$ do sprzężonej $|l, s; J, M\rangle$).

Przypadek l = 0

W powyższych rozważaniach zakładaliśmy l > 0. Trzeba więc je uzupełnić uwzględniając przypadek l = 0. Gdy l = 0, wówczas $m_l = 0$, a ponadto jedyną możliwością dla liczby J jest $J = \frac{1}{2}$. Tym samym wektor wynikający z drugiego wiersza (37.33) nie ma sensu i pozostaje tylko pierwszy wiersz. Biorąc go dla l = 0 dostajemy

$$|0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M \rangle =$$

$$= \sqrt{M + \frac{1}{2}} |0, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

$$+ \sqrt{-M + \frac{1}{2}} |0, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.34)

Ponieważ $J = \frac{1}{2}$, więc $M = \pm \frac{1}{2}$. Mamy więc dwa możliwe przypadki.

• $M = +\frac{1}{2}$. Współczynnik w drugim składniku zeruje się, co jest o tyle pomyślne, że składnik ten zawierałby ket, w którym l = 0, zaś $m_l = 1$, co jest niemożliwe. tak więc pozostaje nam

$$|0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2} \rangle = |0, m_l = 0; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

= $|s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle.$ (37.35)

• $M = -\frac{1}{2}$. Teraz zeruje się współczynnik pierwszego składnika, co zapewnia, że ket z l = 0 i $m_l = -1$ nie daje wkładu. Zostaje więc

$$|0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2} \rangle = |0, m_l = 0; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle.$$
(37.36)

Oczywiście wyniki te są trywialne, wektory bazy sprzężonej po prostu pokrywają się ze stanami spinowymi (bowiem nie ma orbitalnego momentu pędu). Równania (37.35) i (37.36) trudno więc nazwać nieoczekiwanymi.Wynikają one jednak z ogólnego formalizmu, co potwierdza jego wewnętrzną spójność.

37.1.3 Stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej

Stany bazy niesprzężonej występujące po prawej stronie wzoru (37.33) są złożeniem stanów $|l m_l\rangle$ orbitalnego momentu pędu i stanów spinowych $|s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$. Stany własne $\vec{\mathbf{L}}$ – formalne wektory z przestrzeni Hilberta możemy wyrazić w reprezentacji położeniowej, zaś stany spinowe w reprezentacji (17.12), tj. "słupków" z \mathbb{C}^2 . Wobec tego, pierwszy wiersz relacji (37.33) zapisujemy w postaci

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2},M}(\vec{\mathbf{r}}) =
= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M - \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle
+ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M + \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle,$$
(37.37)

gdzie $\langle s_z | s, m_s \rangle$ oznacza odpowiedni wektor z \mathbb{C}^2 . Stany własne $\vec{\mathbf{L}}$ w reprezentacji położeniowej to harmoniki sferyczne, zatem

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2},M}(\vec{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}.$$
(37.38)

W pełni analogiczne podstawienia przeprowadzamy w drugim wierszu wyrażenia (37.33), otrzymując tym razem

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2},M}(\vec{\mathbf{r}}) = = -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M - \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle + \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M + \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle = -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}.$$
(37.39)

Podsumowując, stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej zapisujemy w postaci spinorów

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2},M}(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta\,\varphi) \\ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta\,\varphi) \end{pmatrix},$$
(37.40a)

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2},M}(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta\,\varphi) \\ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta\,\varphi) \end{pmatrix}.$$
 (37.40b)

37.1.4 Przykład zastosowania: l = 1 i $s = \frac{1}{2}$

Zastosujmy nasze ogólne rozważania do konkretnego przypadku. Zbadajmy złożenie momentu pędu $\vec{\mathbf{L}}$ ze spinem $\vec{\mathbf{S}}$ dla l = 1 $(m_1 = -1, 0, 1)$ i $s = \frac{1}{2}$ (czyli $m_s = \pm \frac{1}{2}$). Liczba J określająca całkowity moment pędu przyjmuje tylko 2 dozwolone wartości $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, dla których odpowiednio <math>M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ lub $M = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. W tym przypadku przestrzenie stanów niesprzężonych i sprzężonych są 6-cio wymiarowe $((2l+1)(2s+1) = 3 \cdot 2 = 6)$. Każdy z sześciu stanów sprzężonych jest kombinacją liniową stanów niesprzężonych $|1, m_1; \frac{1}{2}, m_s\rangle$. Współczynnikami kombinacji są oczywiście współczynniki CG. Sporządzimy teraz tabelę tych współczynników. Przede wszystkim skorzystamy z tabeli (37.32) zaadaptowanej do badanego przypadku. Dla l = 1 otrzymujemy

Przestrzenie stanów są 6-cio wymiarowe, więc tabela wszystkich możliwych (dla l = 1 i $s = \frac{1}{2}$) współczynników CG będzie macierzą 6 × 6. Kolumny macierzy uporządkujemy według malejącej liczby M. Przy jednakowym M, bardziej z lewa stoi kolumna z większym J. Wiersze macierzy porządkujemy według malejącego m_1 , przy tym samym m_1 wiersze są uporządkowane według malejących liczb m_s . Tabela (macierz) współczynników CG dla złożenia l = 1 i $s = \frac{1}{2}$ ma postać

$C^{J,M}_{1m_1,\ rac{1}{2}m_s}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = \frac{3}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = \frac{1}{2}$	$J = \frac{1}{2}$ $M = \frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = -\frac{1}{2}$	$J = \frac{1}{2}$ $M = -\frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = -\frac{3}{2}$
$m_1 = 1, m_s = \frac{1}{2}$	1	0	0	0	0	0
$m_1 = 1, m_s = -\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0	0
$m_1 = 0, m_s = \frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0	0
$m_1 = 0, m_s = -\frac{1}{2}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0
$m_1 = -1, \ m_s = \frac{1}{2}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	0
$m_1 = -1, \ m_s = -\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	1

(37.42)

Współczynniki CG wypisane w tabeli obliczamy w następujący sposób.

- Jeśli warunek $M = m_1 + m_s$ nie jest spełniony, to odpowiednie współczynniki CG są zerami. Sprawdzenie tego warunku dla poszczególnych pól tabeli prowadzi od razu do pojawienia się wielu zer. Co więcej, macierz dzieli się na 4 podmacierze (klatki) odpowiadające różnym wartościom M.
- $J = \frac{3}{2}$, $M = \frac{3}{2}$. Sytuacji tej odpowiada lewy górny wyraz tabeli pomocniczej (37.41). Daje on 1 w pierwszym wierszu pierwszej kolumny macierzy (37.42).
- Górna podmacierz 2×2 (w której $M = \frac{1}{2}$) wynika bezpośrednio z tabeli pomocniczej, którą jednak trzeba stosować uważnie ze względu na inny układ wierszy i kolumn.
- Dolna podmacierz 2 × 2 (w której $M = -\frac{1}{2}$) także wynika z uważnego zastosowania tabeli pomocniczej.
- Ostatnia kolumna $J = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}$ wynika z prawego górnego wyrazu tabeli pomocniczej.

Przedstawiliśmy tu konstrukcję współczynników CG dla złożenia l = 1 i $s = \frac{1}{2}$. Nie ma przeszkód, by analogicznymi metodami przebadać złożenie np. l = 2 i $s = \frac{1}{2}$. Wymiar odpowiedniej macierzy rośnie i wynosi (2l+1)(2s+1) = 10. Wyliczenie elementów takiej macierzy jest bardziej pracochłonne, lecz koncepcyjnie nietrudne.

37.1.5 Stany bazy niesprzężonej via stany sprzężone

Współczynniki CG pozwalają przejść z bazy niesprzężonej do sprzężonej i na odwrót. Odwołujemy się do wzoru (18.94), który w rozważanej sytuacji pozwala napisać relację odwrotną do (37.3)

$$|l, m_l; s = \frac{1}{2}, m_s \rangle = \sum_{J=l \pm \frac{1}{2}} C_{l, m_l; \frac{1}{2}, m_s}^{J=l \pm \frac{1}{2}, M} |l \frac{1}{2}; J M \rangle, \qquad (37.43)$$

462

gdzie suma ma tylko dwa składniki. Musi być spełniony warune
k ${\cal M}=m_l+m+s,$ wobec tego mamy

$$|l, m_{l} = M - m_{s}; \frac{1}{2}, m_{s} \rangle = C_{l,m_{l} = M - m_{s}; \frac{1}{2}, m_{s}}^{J = l + \frac{1}{2}, M} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle + C_{l,m_{l} = M - m_{s}; \frac{1}{2}, m_{s}}^{J = l - \frac{1}{2}, M} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle.$$
(37.44)

Zwróćmy uwagę, że kładąc kolejno $m_s = \pm \frac{1}{2}$ musimy z tabeli (37.32) odczytywać współczynniki CG kolumnami. W rezultacie otrzymujemy formułę podobną do (37.33)

$$\begin{pmatrix} |l, m_{l} = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2} \rangle \\ |l, m_{l} = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_{s} = -\frac{1}{2} \rangle \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle \\ |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle \end{pmatrix},$$
(37.45)

co znów pokazuje macierzowy charakter współczynników CG.

37.1.6 Unitarność współczynników Clebscha–Gordana

Formuła (37.33) daje transformację od bazy niesprzężonej (N) do sprzężonej (S), zaś wzór (37.45) zadaje przejście w odwrotną stronę: $S \to N$. Macierze występujące w tych wyrażeniach mają strukturę

$$M_{N \to S} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b & a \end{pmatrix} \quad \text{oraz} \quad M_{S \to N} = \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix}.$$
(37.46)

Elementarne wymnożenie tych macierzy prowadzi do wniosku, że

$$M_{N \to S} \times M_{S \to N} =$$

$$= M_{S \to N} \times M_{N \to S}$$

$$= \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & 0 \\ 0 & a^2 + b^2 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1} + \frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
(37.47)

Widzimy więc, że macierze te są wzajemnie odwrotne. Transformacja pomiędzy bazami jest ortogonalna, więc i unitarna. Nietrudno też sprawdzić, że relacje ortogonalności (18.86) pomiędzy wierszami macierzy $M_{N\to S}$ (patrz tabela (37.32)), lub analogiczna relacja (18.89) pomiędzy jej kolumnami, są ewidentnie spełnione.

37.1.7 Przykład zastosowania

Rozważymy stan atomu wodoropodobnego, który jest opisany funkcją falową

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{1,-1}(\theta,\varphi) \chi_{+} + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{1,+1}(\theta,\varphi) \chi_{-}, \qquad (37.48)$$

gdzie R_{21} to radialna funkcja falowa, y_{lm} są harmonikami sferycznymi, zaś χ_{\pm} to stany spinowe. Celem naszych rozważań jest obliczenie dwóch wartości oczekiwanych

$$\langle J_z \rangle = \langle \psi | J_z | \psi \rangle, \quad \text{oraz} \quad \langle \vec{\mathbf{J}}^2 \rangle = \langle \psi | \vec{\mathbf{J}}^2 | \psi \rangle.$$
 (37.49)

Funkcja falowa (37.48) jest zapisana w reprezentacji położeniowej. Przedstawia ona stan, który jest kombinacją liniową

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} |n = 2, l = 1, m_l = -1; s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |n = 2, l = 1, m_l = +1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle.$$
(37.50)

Przy obliczeniach wartości oczekiwanych (37.49) główna liczba kwantowa nie odgrywa roli, więc pominiemy je w dalszym ciągu naszych obliczeń. Stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją liniową stanów bazy niesprzężonej, dla której liczba kwantowa J odpowiadająca operatorowi \vec{J}^2 jest nieokreślona, choć wiemy, że może ona przyjmować tylko dwie wartości $J = l \pm \frac{1}{2}$. Aby obliczyć drugą z podanych wartości oczekiwanych musimy przejść do bazy sprzężonej. Wartość oczekiwaną $\langle J_z \rangle$ można obliczać w obu bazach, bowiem ich wektory są stanami własnymi operatora J_z (patrz (18.45) i (18.46)).

Obliczenia $\langle J_z \rangle$ w bazie niesprzężonej

Ponieważ $J_z = L_z + S_z$ więc z (37.50) od razu dostajemy

$$J_{z}|\psi\rangle = \frac{1}{2} (L_{z} + S_{z}) |l = 1, m_{l} = -1; s = \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} (L_{z} + S_{z}) |l = 1, m_{l} = +1; s = \frac{1}{2}, m_{s} = -\frac{1}{2}\rangle.$$
(37.51)

Stany bazy niesprzężonej są stanami własnymi L_z oraz S_z , więc

$$J_{z}|\psi\rangle = \frac{1}{2} \left(-\hbar + \frac{1}{2}\hbar\right) |l = 1, m_{l} = -1; s = \frac{1}{2}, m_{s} = +\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\hbar - \frac{1}{2}\hbar\right) |l = 1, m_{l} = +1; s = \frac{1}{2}, m_{s} = -\frac{1}{2}\rangle.$$
(37.52)

Po uporządkowaniu, obliczamy wartość oczekiwaną (nieco skracając notację)

$$\langle J_z \rangle = \langle \psi | J_z | \psi \rangle = \left\{ \frac{1}{2} \langle 1, -1; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 1, +1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \right\} \times \left\{ -\frac{\hbar}{4} | 1, -1; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle + \frac{\hbar\sqrt{3}}{4} | 1, +1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \right\}$$
(37.53)

Obliczając iloczyny skalarne wektorów bazy niesprzężonej korzystamy z ich ortonormalności i dostajemy

$$\langle J_z \rangle = -\frac{\hbar}{8} + \frac{3\hbar}{8} = \frac{\hbar}{4}, \qquad (37.54)$$

co kończy obliczenia w bazie niesprzężonej.

464

Stan $|\psi\rangle$ w bazie sprzężonej

Stan $|\psi\rangle$ dany w (37.50) w bazie niesprzężonej musimy teraz wyrazić w bazie sprzężonej. W tym celu musimy jedynie dopasować liczby kwantowe i skorzystać ze wzoru (37.45).

• Stan $|l = 1, m_l = -1; s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$. Musimy zawsze mieć $M = m_l + m_s$, zatem $M = -\frac{1}{2}$ i wobec tego $m_l = -1 = M - \frac{1}{2}$. Korzystamy z pierwszego wiersza wzoru (37.45)

$$|l = 1, m_l = -1; \ s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

= $\sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; \ J = l + \frac{1}{2}, M \rangle$
 $-\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; \ J = l - \frac{1}{2}, M \rangle.$ (37.55)

Podstawiając właściwe liczby kwantowe i porządkując mamy

$$|l = 1, m_l = -1; \ s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle$$

= $\sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; \ J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2} \rangle$
 $-\sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; \ J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2} \rangle.$ (37.56)

• Stan $|l = 1, m_l = +1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}$). Ponieważ zawsze $M = m_l + m_s$, zatem w tym przypadku $M = \frac{1}{2}$. Wobec tego $m_l = 1 = M + \frac{1}{2}$. Korzystamy z drugiego wiersza wzoru (37.45) i dostajemy

$$|l = 1, m_l = 1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle$$

= $\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle$
+ $\sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle.$ (37.57)

Biorąc liczby kwantowe właściwe dla tego przypadku, otrzymujemy

$$|l = 1, m_l = 1; s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle$$

= $\sqrt{\frac{1}{3}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{3}{2}, M = \frac{1}{2} \rangle$
+ $\sqrt{\frac{2}{3}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2} \rangle.$ (37.58)

Analizowany stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją (37.50) stanów w bazie niesprzężonej. Podstawiamy więc (37.56) i (37.58) otrzymując kombinację

$$|\psi\rangle = \frac{1}{2} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{3}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2\sqrt{3}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{3}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} |l = 1, s = \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle.$$
(37.59)

$$\begin{aligned} &\mathcal{P}(J = \frac{3}{2}, \ M = \frac{1}{2}) &= \frac{1}{4}, \\ &\mathcal{P}(J = \frac{1}{2}, \ M = \frac{1}{2}) &= \frac{1}{2}, \\ &\mathcal{P}(J = \frac{3}{2}, \ M = -\frac{1}{2}) &= \frac{1}{12}, \\ &\mathcal{P}(J = \frac{1}{2}, \ M = -\frac{1}{2}) &= \frac{1}{6}. \end{aligned}$$
(37.60)

Prawdopodobieństwa te sumują się do jedynki, jak być powinno.

Obliczenia $\langle J_z \rangle$ i $\langle \vec{J}^2 \rangle$ w bazie sprzężonej

Baza sprzężona jest bazą stanów własnych operatora J_z . Wobec tego możemy napisać

$$\langle J_z \rangle = \sum_M M \hbar \cdot \mathcal{P}(J, M)$$

= $\frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{6} \right) = \frac{\hbar}{4},$ (37.61)

co oczywiście jest w zgodzie z wynikiem (37.54) uzyskanym w bazie niesprzężonej.

Analogicznie obliczamy wartość oczekiwaną operatora $\vec{\mathbf{J}}^2.$ A zatem

$$\langle \vec{\mathbf{J}}^2 \rangle = \sum_J \hbar^2 J (J+1) \cdot \mathcal{P}(J, M)$$

= $\hbar^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{12}\right) + \hbar^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{6}\right)$
= $\frac{7}{4} \hbar^2.$ (37.62)

Tym samym, przechodząc od bazy niesprzężonej do sprzężonej, odpowiedzieliśmy na postawione na wstępie pytania.

Rozdział 38

(U.17) Stacjonarny rachunek zaburzeń

W rozdziale tym omówimy pewne dodatkowe fakty dotyczące teorii stacjonarnego rachunku zaburzeń. Podamy także pewne uogólnienia zasadniczego wyprowadzenia, które przedstawiliśmy w rozdziale 19.

Dalsze podrozdziały są poświęcone pewnym konkretnym zastosowaniom rachunku zaburzeń.

38.1 Komentarze do ogólnej teorii

Zasadnicze idee dotyczące podstaw rachunku zaburzeń zostały przedstawione w rozdziale 19, nie będziemy więc powtarzać tu znanych już rozważań. Przypomnijmy jedynie, że najistotniejszą rolę odgrywa założenie, że znane nam są rozwiązania problemu niezaburzonego

$$H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^i\rangle, \qquad i = 1, 2, \dots, g_n.$$

$$(38.1)$$

Rozwiązań problemu zaburzonego

$$(H_0 + \lambda W) | \psi(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle, \qquad (38.2)$$

szukamy w postaci rozwinięć w szereg względem kontrolnego parametru λ :

$$E(\lambda) = \varepsilon^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \cdots, \qquad (38.3a)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi^{(3)}\rangle + \cdots, \qquad (38.3b)$$

Podstawienie tych rozwinięć do równania (38.2) pozwala przyrównać współczynniki przy kolejnych potęgach parametru λ i uzyskać równania pozwalające sukcesywnie obliczać poprawki do energii i do wektora stanu. Rozwinięcia takie stosowaliśmy zarówno przy poszukiwaniu poprawek dla stanu o niezdegenerowanej energii jak i dla stanu zdegenerowanego. Dla przypadku bez degeneracji wyprowadziliśmy poprawki pierwszego i drugiego rzędu dla energii oraz pierwszego rzędu dla wektora stanu. Natomiast dla stanu zdegenerowanego ograniczyliśmy się do poprawek do energii oraz (o ile jest to możliwe) do konstrukcji poprawionego wektora stanu rzędu zerowego. Są to najczęściej obliczane poprawki, stąd nasze ograniczenie.

Tutaj podamy pewne uogólnienia i rozszerzenia formalizmu.

38.1.1 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego

Pewne uogólnienia – poprawki rzędu \boldsymbol{k}

W rozdziale 19 badaliśmy równania (19.22), z których obliczaliśmy pierwsze poprawki. Nietrudno jest uogólnić tamte rozważania i wypisać równanie rzędu k (to jest odpowiadające wyrazom

przy λ^k). Zawiera ono poprawki do rzędu k włącznie i ma postać

$$(H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) | \phi_n^{(k)} \rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) | \phi_n^{(k-1)} \rangle -\varepsilon_n^{(2)} | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \varepsilon_n^{(3)} | \phi_n^{(k-3)} \rangle - \cdots - \varepsilon_n^{(k)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0.$$
(38.4)

Zwróćmy uwagę, że w każdym ze składników tego równania suma górnych indeksów numerujących rzędy poprawek zawsze wynosi k. Cecha ta przysługuje także dalszym relacjom wyprowadzonym ze wzoru (38.4). Dlatego też jest pomocna przy sprawdzaniu poprawności kolejnych kroków naszego wyprowadzenia. Oczywiście równania (19.22) stanowią szczególne przypadki wzoru (38.4), odpowiednio dla k = 0, k = 1 oraz dla k = 2. Równania (38.4) wraz z warunkiem ortogonalności (19.18) (przypominamy go),

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = \langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = \delta_{0k}, \qquad k \ge 0, \tag{38.5}$$

odgrywają zasadniczą rolę w dalszych obliczeniach prowadzących do wyrażeń dla kilku pierwszych poprawek $\varepsilon_n^{(k)}$ do energii, a także poprawek $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu.

Dalej prowadząc nasze rozważania, przypomnijmy, iż przybliżenie rzędu zerowego

$$|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle, \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)},$$
(38.6)

jest już nam znane (por. (19.16) i (19.17)). Natomiast poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \ge 1$ możemy rozłożyć w bazie wektorów $\{|\varphi_m^j\rangle\}$, bowiem są to (z założenia) stany własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 , które tworzą bazę w przestrzeni stanów. A więc mamy

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)}\rangle,$$
(38.7)

gdzie pominęliśmy w sumie człon m = n, który ze względu na relację ortogonalności (38.5) i tak nie daje wkładu. Stany $|\varphi_m^j\rangle$ przy $m \neq n \mod p$ być zdegenerowane, z czego zdaje sprawę górny indeks. Stwierdzamy, że wyznaczenie poprawek $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$ sprowadza się do obliczenia współczynników $\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)} \rangle$ w rozkładzie (38.7) dla indeksów $m \neq n$.

Dalszą analizę problemu opieramy na równaniu (38.4). Pomnóżmy to równanie lewostronnie przez ($\varphi^i_m\,|.$ Otrzymamy wtedy

$$\langle \varphi_m^i | (H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_n^{(1)}) | \phi_n^{(k-1)} \rangle - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \varepsilon_n^{(3)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-3)} \rangle - \cdots \dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0.$$

$$(38.8)$$

Ponieważ hamiltonian niezaburzony H_0 jest hermitowski, a $\langle \varphi_m^j |$ jest sprzężeniem stanu własnego odpowiadającego energii $E_m^{(0)}$, więc dostajemy

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle$$

$$-\varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-1)} \rangle - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \dots$$

$$-\dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0.$$

$$(38.9)$$

Wygodnie jest zapisać powyższą formułę w postaci

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle + \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle.$$
 (38.10)

Zauważmy, że w sumie każdy ze składników ma górne indeksy dodające się do k (tak jak to być powinno), bowiem po lewej stronie równania występuje współczynnik $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ – obliczany w k-tym rzędzie.

Zbadajmy teraz równanie (38.10) dla dwóch przypadków, a mianowicie dla m=noraz dla $m\neq n.$

W pierwszym przypadku, to jest dla m = n, mamy oczywiście $\langle \varphi_m^i | = \langle \varphi_n |$ (indeks *i* staje się zbyteczny, bo z założenia badamy poziom niezdegenerowany). Człon zawierający różnicę energii znika, zatem z (38.10) mamy

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(k-p)} \rangle.$$
(38.11)

Ze względu na wybrany warunek (38.5) widzimy, że za wyjątkiem członu k=p, wszystkie pozostałe składniki sumy znikają. Otrzymujemy zatem

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle.$$
(38.12)

Ponieważ
| $\phi_n^{(0)}\rangle=|\,\varphi_n\,\rangle$ (por. (38.6)) więc iloczyn skalarny po prawej, to po prostu jedynka. A zatem

$$\varepsilon_n^{(k)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle. \tag{38.13}$$

A więc do obliczenia poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ rzędu k do energii stanu niezdegenerowanego potrzebujemy poprawki rzędu (k-1)-szego do wektora stanu. Fakt, że poprawka k-tego rzędu do energii wyraża się poprzez poprawki do wektora stanu w rzędzie o jeden niższym ma, jak widać, ogólny charakter. Z tego też względu w praktycznych problemach poprawki do wektora stanu obliczamy zazwyczaj w rzędzie o jeden niższym niż poprawki do energii.

Zobaczmy teraz jak obliczyć poprawki do wektora stanu. W tym celu trzeba skorzystać ze wzoru (38.7), a więc obliczyć współczynniki $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ przy $m \neq n$. Aby tego dokonać posłużymy się ponownie równaniem (38.10), z którego wynika

$$\langle \varphi_{m}^{i} | \phi_{n}^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_{m}^{i} | W | \phi_{n}^{(k-1)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} + \sum_{p=1}^{k} \frac{\varepsilon_{n}^{(p)}}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \langle \varphi_{m}^{i} | \phi_{n}^{(k-p)} \rangle.$$

$$(38.14)$$

Ostatni człon sumy (w którym p = k) zawiera czynnik $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle$. Na mocy relacji (38.6) $| \phi_n^{(0)} \rangle = | \varphi_n \rangle$, zaś powstały tak czynnik (iloczyn skalarny) $\langle \varphi_m^i | \varphi_n \rangle = 0$, co wynika z ortogonalności stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu dla $m \neq n$. A więc suma w (38.14) przebiega efektywnie do k - 1, czyli mamy

$$\langle \varphi_{m}^{i} | \phi_{n}^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_{m}^{i} | W | \phi_{n}^{(k-1)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} + \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_{n}^{(p)}}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \langle \varphi_{m}^{i} | \phi_{n}^{(k-p)} \rangle.$$
 (38.15)

Widzimy więc, że do obliczenia współczynników $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ określających według wzoru (38.7) poprawkę rzędu k do wektora stanu potrzebujemy poprawek niższych rzędów. Obliczając te

współczynniki według powyższego wzoru, podstawiamy je następnie do wzoru (38.7) i w ten sposób znajdujemy poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu w postaci

$$|\phi_{n}^{(k)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \left\{ \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | W | \phi_{n}^{(k-1)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} - \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_{n}^{(p)}}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \langle \varphi_{m}^{j} | \phi_{n}^{(k-p)} \rangle \right\}.$$
(38.16)

Ogólne równania (38.13) oraz (38.16) stanowią zakończenie formalnej analizy problemu zaburzonego. Wskazują one, że procedura obliczeń ma charakter sukcesywny. Poprawki rzędu zerowego znamy, (patrz równania (38.6)), są to po prostu wartości i stany własne dla zagadnienia niezaburzonego. Za ich pomocą możemy zbudować poprawki pierwszego rzędu, następnie drugiego, i tak dalej. Zilustrujemy tę procedurę obliczając poprawki pierwszego i drugiego rzędu.

Na zakończenie ogólnych rozważań wyjaśnijmy pewną kwestię terminologiczną. Obliczone tutaj poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ są poprawkami w sensie rozwinięć (19.11) lub (19.15). Faktyczne poprawki do energii i wektora stanu znajdziemy mnożąc $\varepsilon_n^{(k)}$ i $|\phi_n^{(k)}\rangle$ przez λ^k . A zatem

$$E_n^{(k)} = \lambda^k \varepsilon_n^{(k)}, \qquad |\psi_n^{(k)}\rangle = \lambda^k |\phi_n^{(k)}\rangle.$$
(38.17)

Poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ zależą od elementów macierzowych operatora $W = V/\lambda$ (por. (19.7)). Wymnożenie jak w powyższych wzorach doprowadzi do tego, że końcowe wyniki dla poprawek $E_n^{(k)}$ i $|\psi_n^{(k)}\rangle$ nie będą zależeć od W lecz od V – wyjściowego zaburzenia. Parametr λ zaś wszędzie się poskraca, w tym sensie jest to parametr pomocniczy. Wtedy też energia własna i stan własny pełnego hamiltonianu wyrażą się przez szeregi

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \cdots, \qquad (38.18a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + |\psi_n^{(3)}\rangle + \cdots$$
 (38.18b)

przy czym $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ co wynika z (19.16) i (38.17). Wyrazy szeregu zależą od wartości i stanów własnych hamiltonianu niezaburzonego oraz od operatora oddziaływania V.

Ogólne formuły (38.13) na poprawki do energii oraz (38.16) na poprawki do wektora stanu zastosujemy ponownie i odtworzymy wyniki uzyskane w rozdziale 19. Przedyskutujemy również pewne poprawki rzędów wyższych niż te znalezione w zasadniczej części wykładu.

Poprawki pierwszego rzędu

Poprawki pierwszego rzędu do energii $E_n^{(0)}$ i do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$ obliczamy ze wzorów (38.13) i (38.16) kładąc w nich k = 1. Dla energii, z (38.13) otrzymujemy od razu

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle, \qquad (38.19)$$

co oczywiście pokrywa się uprzednio otrzymanym rezultatem (19.25). Poprawka pierwszego rzędu do wektora stanu wynika z (38.16), przy czym widzimy, że dla k = 1 suma po p nie daje wkładu. Wobec tego

$$|\phi_{n}^{(1)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | W | \phi_{n}^{(0)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}},$$
(38.20)

co z kolei odtwarza rezultat (19.31). Oczywiście dalsza dyskusja uzyskanych poprawek przebiega tak samo jak w głównej części wykładu, zatem możemy ją oczywiście pominąć.

Poprawki drugiego rzędu

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń wynika ponownie ze wzoru (38.13) wziętego tym razem dla k=2

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle, \tag{38.21}$$

i oczywiście odtwarza rezultat (19.38). W konsekwencji dostaniemy (analogicznie jak w głównej części wykładu) wyrażenie (19.40) na poprawkę do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Po uwzględnieniu parametru λ według relacji (38.17) widzimy, że poprawka 2-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego wyraża się przez kwadrat elementu macierzowego operatora zaburzenia. Można udowodnić, że poprawki k-tego rzędu do energii będą się wyrażać przez k-tą potęgę elementu macierzowego zaburzenia V.

Obliczenia poprawki drugiego rzędu do wektora stanu są niestety nieco żmudniejsze. Ze wzoru (38.16), dla k = 2 widzimy, że suma ma jeden składnik. A więc mamy

$$|\phi_{n}^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_{m}^{j} |W| \phi_{n}^{(1)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} + \varepsilon_{n}^{(1)} \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | \phi_{n}^{(1)} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \right\},$$
(38.22)

gdzie znów musimy podstawić $|\phi_n^{(1)}\rangle$ – poprawkę rzędu pierwszego daną w (19.31), oraz poprawkę $\varepsilon_n^{(1)}$ daną w (38.19). Uzyskujemy dość złożony rezultat

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle \frac{\langle \varphi_p^i | W | | \rangle \langle \varphi_n}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}.$$

$$(38.23)$$

Z relacji ortonormalności (19.5) wynika, że w drugiej linii mamy $\langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle = \delta_{mp} \delta_{ij}$, a więc zostaje z niej tylko jeden człon. Wobec tego dostajemy

$$|\phi_{n}^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_{n} | W | \varphi_{n}\rangle \langle \varphi_{m}^{j} | W | \varphi_{n}\rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})^{2}} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_{p}} \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | W | \varphi_{p}^{i}\rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \frac{\langle \varphi_{p}^{i} | W | \varphi_{n}\rangle}{(E_{p}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \right\}.$$

$$(38.24)$$

Oczywiście, zgodnie z (38.17) mnożąc stronami przez λ^2 i zastępując $W = V/\lambda$, otrzymamy poprawkę drugiego rzędu do wektora stanu w postaci

$$|\psi_{n}^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})^{2}} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_{p}} \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{p}^{i} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \frac{\langle \varphi_{p}^{i} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{p}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \right\}.$$

$$(38.25)$$

Formuła ta, choć poprawna, ze względu na swoją złożoność jest w praktyce rzadko stosowana (chyba że w obliczeniach numerycznych).

Teraz możemy wypisać energię i wektor stanu "poprawione" w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Formuła (19.40) jest więc uzupełniona poprawką drugiego rzędu do wektora stanu

$$E_{n} = E_{n}^{(0)} + \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{n} \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} \frac{\left| \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{m}^{j} \rangle \right|^{2}}{E_{n}^{(0)} - E_{m}^{(0)}},$$
(38.26)

oraz wektor stanu

$$|\psi_{n}\rangle = |\varphi_{n}\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_{m}} |\varphi_{m}^{j}\rangle \left\{ -\frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{n} \rangle}{E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} - \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{n} \rangle \langle \varphi_{n} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})^{2}} + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_{p}} \frac{\langle \varphi_{m}^{j} | V | \varphi_{p}^{i} \rangle \langle \varphi_{p}^{i} | V | \varphi_{n} \rangle}{(E_{m}^{(0)} - E_{n}^{(0)})(E_{p}^{(0)} - E_{n}^{(0)})} \right\}.$$
(38.27)

Ponownie wróćmy do problemu normowania. Struktura stanu własnego hamiltonianu zaburzonego w drugim rzędzie jest podobna jak w rzędzie pierwszym (por. równanie (19.33)). Z (38.27) mamy bowiem

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle A_m^i, \qquad (38.28)$$

gdzie współczynnik A_m^i jest po prostu wyrażeniem w nawiasie klamrowym po prawej stronie wzoru (38.27). Z ortonormalności niezaburzonych stanów własnych wynika

$$\| |\psi_n(\lambda)\rangle \|^2 = \langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |A_m^i|^2,$$
(38.29)

przy czym każdy ze składników | A_m^i |² jest mocno skomplikowany. Jednakże, podobnie jak w rzędzie pierwszym, jeśli chcemy wykonywać praktyczne obliczenia średnich (wartości oczekiwanych) to niestety, mimo żmudności rachunków, musimy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć technicznie złożone.

Na tym kończymy konkretne obliczenia poprawek do energii i wektora stanu zaburzonego zagadnienia własnego (19.13). Obliczeń w trzecim rzędzie rachunku zaburzeń już nie prowadzimy.

Pewne uwagi końcowe

Analizując równania (38.13) i (38.16) nożna łatwo stwierdzić, że poprawki wyższych rzędów będą mieć strukturę matematyczną podobną do $E_n^{(2)}$, tzn. będą ilorazami elementów macierzowych oddziaływania przez "mianowniki energetyczne". A więc przy spełnieniu warunku

$$|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^i \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \qquad (38.30)$$

można mieć nadzieję, że szeregi perturbacyjne (19.11) lub (19.15) będą zbieżne. Ścisłe zbadanie zbieżności jest ogromnie trudne. Okazuje się, że warunek typu (38.30) na ogół wystarczy jedynie do zapewnienia tzw. *zbieżności asymptotycznej*. Nie będziemy wchodzić w niuanse matematyczne. Zadowolimy się stwierdzeniem, że przy spełnieniu warunku (38.30) przynajmniej kilka pierwszych rzędów rachunku zaburzeń daje doskonałe przybliżenia rzeczywistych (eksperymentalnie mierzonych) wartości.

38.1.2 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego

Poprawki pierwszego rzędu do wektorów stanu

Posługiwanie się rachunkiem zaburzeń dla stanów zdegenerowanych jest niestety pracochłonne, chodzi tu szczególnie o rozwiązanie zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia. Dlatego też, w praktycznych obliczeniach na ogół poprzestajemy na znalezieniu poprawek $E_{na}^{(1)}$ pierwszego rzędu dla energii i zerowego rzędu $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ dla wektorów stanu. Mimo to jednak przedstawimy w skrócie sposób obliczania poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Nie zawsze to można zrobić, bo zaburzenie nie musi usunąć degeneracji.

Założymy, że zaburzenie całkowicie usuwa degenerację. Na podstawie wyżej opisanej procedury diagonalizacji macierzy zaburzenia znamy już g_n różnych poprawek do energii: $E_{na}^{(1)}$, $(a = 1, 2, \ldots, g_n)$. W zerowym rzędzie mamy również g_n różnych kombinacji liniowych $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$ dla odpowiednich wektorów stanu.

Przystępujemy do konstrukcji poprawek pierwszego rzędu do wektorów stanu. Podobnie jak w przypadku niezdegenerowanym szukamy $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$ w postaci

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_{m} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle, \qquad (38.31)$$

co wynika z relacji zupełności (19.5) dla stanów niezaburzonych. Problem sprowadza się do wyznaczenia współczynników $\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle$. Aby je znaleźć wrócimy do równania (19.54b). Zanim to jednak zrobimy, zauważmy, że rozkład (38.31) nie może zawierać po prawej składnika, w którym m = n. Istotnie, wektor $| \phi_{na}^{(0)} \rangle$ jest kombinacją liniową stanów $| \varphi_n^i \rangle$. Poprawka $| \phi_{na}^{(1)} \rangle$ jest (zgodnie z (19.53)) ortogonalna do $| \phi_{na}^{(0)} \rangle$, więc nie może zawierać przyczynków równoległych do $| \phi_{na}^{(0)} \rangle$, czyli nie może zawierać wektorów $| \varphi_n^i \rangle$. A więc w konsekwencji, zamiast (38.31) mamy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle.$$
(38.32)

Przechodzimy do dyskusji równania (19.54b), które mnożymy lewostronnie przez bra $\langle \, \varphi^i_m \, | \,$ przy $m \neq n$ i otrzymujemy

$$\langle \varphi_m^i | (H_0 - E_n^{(0)}) | \phi_{na}^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \phi_{na}^{(0)} \rangle.$$
 (38.33)

Ponieważ $\langle\,\varphi^i_m\,|H_0=E^{(0)}_m\,\langle\,\varphi^i_m\,|$ więc

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)} \rangle + \varepsilon_{na}^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(0)} \rangle.$$
 (38.34)

Zauważmy, że gdyby było m = n, to oba czynniki po lewej się zerują, natomiast po prawej odtworzy się zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia. Sytuacja, w której $m \neq n$ wnosi nowe informacje. Ostatni iloczyn skalarny znika, bo $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jako kombinacja stanów $|\varphi_{n}^{i}\rangle$ jest ortogonalny do wektorów $|\varphi_{m\neq n}^{j}\rangle$. W świetle powyższych uwag z (38.34) mamy

$$\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)} \rangle = -\frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$
(38.35)

Relacji tych jest tyle, ile jest możliwych wartości indeksu a. Ponieważ przyjęliśmy, że degeneracja jest całkowicie usunięta więc mamy g_n równań typu (38.35). Obliczywszy współczynniki,

konstruujem
y g_n poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Wstawiamy (38.35) do wzoru (38.32) i otrzymujemy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | W | \psi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$
(38.36)

gdzie występują znane już przybliżenia zerowe $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ do wektora stanu. Wreszcie mnożąc obie strony prze parametr λ otrzymamy końcowe wyrażenie dla poprawki pierwszego rzędu do wektora stanu

$$|\psi_{na}^{(1)}\rangle = -\sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | V | \psi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$
(38.37)

Podkreślmy, że formuła ta jest stosowalna tylko wtedy, gdy zaburzenie usuwa degenerację już w pierwszym rzędzie, gdy wszystkie wartości własne macierzy zburzenia są różne.

38.2 Struktura subtelna w atomie wodoropodobnym

38.2.1 Hamiltonian i jego dyskusja

Poprzednio badaliśmy atom wodoropodobny, który opisywaliśmy hamiltonianem

$$H_0 = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\beta}{r}, \qquad \text{gdzie} \qquad \beta = \frac{Z q^2}{4\pi\varepsilon_0}. \tag{38.38}$$

Otrzymaliśmy wówczas poziomy energetyczne (badaliśmy tylko widmo dyskretne) oraz funkcje falowe. Nie wzięliśmy pod uwagę całego szeregu poprawek wynikających przede wszystkim z:

- faktu, że elektron jest cząstką o spinie $s = \frac{1}{2}$;
- konieczności uwzględnienia poprawek relatywistycznych.

Aby "poprawić" poprzednie "grube" przybliżenie weźmiemy teraz hamiltonian złożony z następujących składników

$$H = mc^2 + H_0 + H_r + H_{SO}, (38.39a)$$

gdzie mc^2 jest energią spoczynkową elektronu, zaś H_0 to hamiltonian atomowy (38.38). Następnie człon

$$H_r = -\frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2},$$
 (38.39b)

to poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej, natomisat trzeci składnik w (38.39a) to

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}, \qquad (38.39c)$$

który opisuje tak zwane oddziaływanie spin-orbita. W formule tej mamy $V(r) = -\beta/r$, co jest po prostu potencjałem coulombowskim. Poprawka związana z oddziaływaniem spin-orbita jest również natury relatywistycznej, lecz nosi odrębną nazwę. Hamiltonian H dany w (38.38) jest przybliżeniem równania Diraca (w pierwszym rzędzie względem v^2/c^2) dla atomu wodoropodobnego, w układzie odniesienia w którym jądro spoczywa, zaś elektron porusza się dookoła.

Sens fizyczny H_r i H_{SO}

Pochodzenie składników mc^2 i ${\cal H}_r$ możemy zrozumieć, jeśli weźmiemy relatywistyczne wyrażenie dla energii

$$E = \sqrt{\vec{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{m^2 c^2}}, \qquad (38.40)$$

które rozwiniemy w szereg z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu

$$E \approx mc^{2} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{\mathbf{p}}^{2}}{m^{2}c^{2}} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{\vec{\mathbf{p}}^{2}}{m^{2}c^{2}} \right)^{2} \right]$$

$$= mc^{2} + \frac{\vec{\mathbf{p}}^{2}}{2m} - \frac{\vec{\mathbf{p}}^{4}}{8m^{3}c^{2}}.$$
 (38.41)

Składnik kwadratowy w $\vec{\mathbf{p}}$ jest oczywiście operatorem energii kinetycznej "siedzącym" w hamiltonianie atomowym H_0 . Energia spoczynkowa elektronu jest stałym przyczynkiem do wartości własnych energii. Jeżeli więc przesuniemy skalę energetyczną (wybierzemy zero na skali energii tam, gdzie było mc^2), to energię spoczynkową możemy pominąć. Składnik proporcjonalny do $\vec{\mathbf{p}}^4$ to oczywiście człon H_r . Pozostaje więc omówić H_{SO} – oddziaływanie spin–orbita.

Poniższe wyjaśnienie należy potraktować jakościowo i intuicyjnie, nie jest ono ścisłe, bo bazuje na naszych przyzwyczajeniach wynikających z fizyki klasycznej. W układzie spoczynkowym elektronu pole elektromagnetyczne jądra ma niezerowy przyczynek magnetyczny (transformacja Lorentza pola coulombowskiego). Spin (moment magnetyczny) elektronu sprzęga się z polem magnetycznym. A zatem elektron "widzi" pole magnetyczne

$$\vec{\mathbf{B}} = \frac{1}{c^2} \vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{v}}, \tag{38.42}$$

które wynika z transformacji Lorentza z układu, w którym spoczywa jądro, do układu spoczynkowego elektronu. Ze spinem elektronu związany jest moment magnetyczny

$$\vec{\mathbf{M}}_{s} = 2 \frac{\mu_{B}}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} = 2 \frac{q\hbar}{2m} \frac{1}{\hbar} \vec{\mathbf{S}}. = \frac{q}{m} \vec{\mathbf{S}}$$
(38.43)

Energia oddziaływania momentu magnetycznego (38.43) z polem (38.42) wynosi więc

$$W_{SO} = - \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{M}}_s = - \frac{q}{mc^2} \left(\vec{\mathbf{E}} \times \vec{\mathbf{v}} \right) \cdot \vec{\mathbf{S}}.$$
(38.44)

Lecz pole elektryczne (przypominamy, że V(r) to energia potencjalna)

$$\vec{\mathbf{E}} = -\left(\frac{1}{q}\right) \operatorname{grad} V(r) = -\left(\frac{1}{q}\right) \frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}}{r}\right), \qquad (38.45)$$

co podstawiamy do wzoru (38.44) i dostajemy

$$W_{SO} = \frac{1}{mc^2} \left[\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{\mathbf{r}}}{r} \right) \times \vec{\mathbf{v}} \right] \cdot \vec{\mathbf{S}}$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dV(r)}{dr} \left(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}} \right) \cdot \vec{\mathbf{S}}$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}.$$
 (38.46)

Porównując ten wynik z H_{SO} w (38.39c) widzimy, że brakuje tu czynnika 1/2. Czynnik ten pojawia się przy bardziej subtelnym rozważeniu transformacji Lorentza (elektron nie porusza się

ruchem prostoliniowym). Sens fizyczny oddziaływania spin–orbita nie ulega jednak zmianie jeśli owe subtelności uwzględnimy. Dlatego też wyrażenie

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}\right) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}.$$
(38.47)

przyjmujemy jako hamiltonian oddziaływania spin–orbita. Zauważmy jeszcze, że wyprowadzona formuła dopuszcza dowolny potencjał sferycznie symetryczny. W przypadku atomu wodoropodobnego

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{\beta}{r}\right) = \frac{\beta}{r^2},$$
(38.48)

więc dla atomu wodoropodobnego hamiltonian oddziaływania spin-orbita ma postać

$$H_{SO} = \frac{\beta}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r^3}\right) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}.$$
(38.49)

Oszacowanie rzędów wielkości

Rozważmy rzędy wielkości energii związanych z wprowadzonymi poprawkami do hamiltonianu. Oszacujemy najpierw poprawkę relatywistyczną do energii kinetycznej. Zbadamy ją w relacji do energii własnych hamiltonianu H_0 , które oszacujemy za pomocą energii kinetycznej. Otrzymujemy

$$\left|\frac{H_r}{H_0}\right| \approx \frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} \frac{2m}{\vec{\mathbf{p}}^2} = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2} \approx \frac{E_{kin}}{E_{spocz}} \ll 1,$$
(38.50)

bowiem wiemy, że energie elektronu w atomie wodoropodobnym są rzędu $\alpha^2 mc^2$, gdzie $\alpha \approx 1/137$ – stała struktury subtelnej. A więc poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście mała (dla niezbyt ciężkich atomów).

Podobnie badamy energie związane z oddziaływaniem spin–orbita. Ponieważ zarówno $\vec{\mathbf{L}}$ jak i $\vec{\mathbf{S}}$ są rzędu \hbar , więc hamiltonian (38.49) oszacujemy w następujący sposób

$$|H_{SO}| \approx \frac{\beta \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3}.$$
 (38.51)

Hamiltonian atomowy H_0 możemy szacować zarówno za pomocą energii kinetycznej jak i potencjalnej (są one tego samego rzędu). Wobec tego, korzystając z (38.51) napiszemy

$$\left|\frac{H_{SO}}{H_0}\right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 r^2}, \qquad \text{bowiem} \quad E_{pot} = -\frac{\beta}{r}.$$
 (38.52)

Dobrym oszacowaniem promienia r jest promień Bohra $a_B = \hbar^2/m\beta$. Więc dalej

$$\left|\frac{H_{SO}}{H_0}\right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{m^2 \beta^2}{\hbar^4} = \left(\frac{\beta}{\hbar c}\right)^2.$$
(38.53)

Iloraz w nawiasie, dla atomu wodoru (Z=1)odtwarza stałą struktury subtelnej $\alpha.$ Więc w końcu

$$\left|\frac{H_{SO}}{H_0}\right| \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137}\right)^2. \tag{38.54}$$

Stwierdzamy więc, że poprawka ze względu na oddziaływanie spin–orbita jest tego samego rzędu co poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej. Obie poprawki prowadzą do przyczynków energetycznych znacznie mniejszych niż energie własne hamiltonianu atomowego H_0 . Wnioskujemy więc, że stosowanie stacjonarnego rachunku zaburzeń jest uzasadnione.

Punkt wyjścia do rachunku zaburzeń

Będziemy stosować metody stacjonarnego rachunku zaburzeń do hamiltonianu

$$H = H_0 + H_r + H_{SO}, (38.55)$$

gdzie rolę hamiltonianu (swobodnego) niezaburzonego pełni hamiltonian atomowy (38.38), zaburzeniami zaś są:

- poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej H_r dana w (38.39b);
- oddziaływanie spin-orbita z hamiltonianem H_{SO} danym w (38.49).

Zwracamy uwagę, że teraz musimy uwzględnić fakt, że elektron posiada spin. Nie zmienia to jednak wartości własnych hamiltonianu H_0 – energii niezaburzonych

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$
 (38.56)

Są one (przy uwzględnieniu spinu) zdegenerowane $g_n = 2n^2$ -krotnie. Funkcje falowe – funkcje własne hamiltonianu niezaburzonego (atomowego) $\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}} = R_{nl}(r)Y_{ml}(\theta,\varphi)$ znane z dyskusji atomu wodoropodobnego muszą zostać uzupełnione o spin. A więc jako niezaburzone stany własne H_0 przyjmiemy teraz

$$\psi_{nlm} \xrightarrow{spin} \Psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm} \chi_{m_s} = R_{nl} Y_{lm} \chi_{m_s}, \qquad (38.57)$$

gdzie χ_{m_s} oznacza spinor dwuskładnikowy. A więc niezaburzone funkcje falowe, którymi będziemy się posługiwać zależą od czterech liczb kwantowych: głównej n, azymutalnej l ($l = 0, 1, \ldots, n-1$), magnetycznej m, ($m = -l, \ldots, l$) i spinowej $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

38.2.2 Poprawka do energii kinetycznej

Najpierw rozważymy poprawkę do energii kinetycznej, związaną z hamiltonianem H_r . Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)} = -E_I/n^2$, która jest $2n^2$ -krotnie zdegenerowana (ze względu na liczby kwantowe l, m oraz m_s). Musimy więc zbadać macierz zaburzenia

$$W_{(kin)} = \langle \Psi_{nlmm_s} | - \frac{\vec{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} | \Psi_{nl'm'm'_s} \rangle, \qquad (38.58)$$

która w ogólnym przypadku ma wymiar $2n^2 \times 2n^2$. Ponieważ rozważamy *n*-ty stan energetyczny, więc główna liczba kwantowa *n* jest ta sama po obu stronach elementu macierzowego. Przede wszystkim zauważmy, że zaburzenie H_r nie zależy od zmiennych spinowych, więc macierz zaburzenia musi być diagonalna w spinowej liczbie m_s :

$$W_{(kin)} = \delta_{m_s m'_s} \langle \psi_{nlm} | \frac{-\vec{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} | \psi_{nl'm'} \rangle, \qquad (38.59)$$

Aby kontynuować obliczenia musimy jakoś wyrazić operator $\vec{\mathbf{p}}^4$. W hamiltonianie atomowym (niezaburzonym) występuje $\vec{\mathbf{p}}^2$, zatem

$$\vec{\mathbf{p}}^{4} = 4m^{2} (H_{0} - V(r))^{2}, \qquad (38.60)$$

co możemy wykorzystać w macierzy zaburzenia, którą teraz zapiszemy jako

$$W_{(kin)} = -\frac{\delta_{m_s m'_s}}{2mc^2} \langle \psi_{nlm} | (H_0 - V(r)) (H_0 - V(r)) | \psi_{nl'm'} \rangle.$$
(38.61)

Obliczając element macierzowy musimy bardzo uważać, bowiem H_0 zawiera operator pędu, który wcale nie musi komutować z potencjałem. Podstawiamy potencjał coulombowski i korzystając z relacji zupełności stanów $|\psi_{nlm}\rangle$ oraz z faktu, że są to stany własne H_0 , dostajemy

$$\langle \psi_{nlm} | (H_{0} + \frac{\beta}{r}) (H_{0} + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle =$$

$$= \sum_{NLM} \langle \psi_{nlm} | (H_{0} + \frac{\beta}{r}) | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | (H_{0} + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$= \sum_{NLM} \left\{ \langle \psi_{nlm} | E_{n}^{(0)} | \psi_{NLM} \rangle + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \right\}$$

$$\times \left\{ \langle \psi_{NLM} | E_{N}^{(0)} | \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\}$$

$$= \sum_{NLM} \left\{ E_{n}^{(0)} E_{N}^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$+ E_{n}^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$+ E_{N}^{(0)} \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle$$

$$+ \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\}$$

$$(38.62)$$

Porządkując uzyskane wyrażenie otrzymujemy dalej

$$\langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle =$$

$$= \sum_{NLM} \delta_{nN} \Big\{ E_n^{(0)} E_N^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \delta_{Ll'} \delta_{Mm'} + E_n^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$+ E_N^{(0)} \delta_{Ll'} \delta_{Mm'} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \Big\}$$

$$+ \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle,$$

$$(38.63)$$

gdzie w ostatnim składniku ponownie skorzystaliśmy z relacji zupełności. Obliczając sumy dostajemy

$$\langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$= (E_n^{(0)})^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'} + 2 E_n^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle$$

$$+ \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle.$$
(38.64)

Pozostałe elementy macierzowe są średnimi z potęg odległości elektronu od jądra, liczonymi w bazie funkcji własnych atomu wodoropodobnego. Średnie takie obliczaliśmy uprzednio, pamiętamy że są one diagonalne w liczbach kwantowych l i m, a zatem

$$\langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r})^2 | \psi_{nl'm'} \rangle$$

= $\delta_{ll'} \delta_{mm'} \left[(E_n^{(0)})^2 + 2\beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right].$ (38.65)

Wstawiamy obliczony element macierzowy do wyrażenia (38.61) dla macierzy zaburzenia, która przyjmuje postać

$$W_{(kin)} = -\frac{\delta_{m_s m'_s} \delta_{ll'} \delta_{mm'}}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2\beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right].$$
(38.66)

Widzimy, że uzyskana macierz zaburzenia jest diagonalna względem wszystkich trzech liczb kwantowych: spinowej m_s , orbitalnej l i magnetycznej m, więc jej wartości własne to po prostu elementy diagonalne. Jednocześnie elementy tej macierzy zależą od głównej liczby n oraz od l. Wnioskujemy więc, że zaburzenie związane z relatywistyczną poprawką do energii kinetycznej powinno przynajmniej częściowo usunąć degenerację. Poprawki pierwszego rzędu do $2n^2$ -krotnie zdegenerowanej energii $E_n^{(0)}$ są wartościami własnymi macierzy zaburzenia – jej elementami diagonalnymi wynoszącymi

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2\beta E_n^{(0)} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + \beta^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right].$$
(38.67)

Warto w tym miejscu przypomnieć oznaczenia wprowadzone przy dyskusji atomu wodoropodobnego, a mianowicie

$$E_n^{(0)} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}.$$
(38.68)

gdzie α jest stałą struktury subtelnej

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\hbar c} \implies Z\alpha = \frac{\beta}{\hbar c} \implies \beta = Z\alpha\hbar c.$$
(38.69)

Co więcej, wartości oczekiwane $\langle r^{-1} \rangle_{nl} \langle r^{-2} \rangle_{nl}$ zostały obliczone w (15.117) i (15.118). Wynoszą one

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_0 n^2}, \qquad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)}, \qquad (38.70)$$

gdzie $a_{\rm 0}$ oznacza promień Bohra dany wzorami

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{q^2} = \frac{\hbar^2}{m\alpha\hbar c} = \frac{\hbar}{\alpha m c}.$$
(38.71)

Na podstawie tych oznaczeń wyrażamy poprawki (38.67):

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{(-1)}{2mc^2} \left[\frac{Z^4}{4n^4} \left(mc^2 \right)^2 \alpha^4 - \frac{Z^3 \beta}{n^4 a_0} \left(mc^2 \right) \alpha^2 + \frac{Z^2 \beta^2}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} \right].$$
(38.72)

Rozważmy czynnik $Z\beta/a_0$. Z (38.69) i (38.71) otrzymujemy

$$\frac{Z\beta}{a_0} = Z^2 \alpha \hbar c \, \frac{\alpha m c}{\hbar} = Z^2 \alpha^2 \left(m c^2 \right), \tag{38.73}$$

dzięki któremu porządkujemy dalej wyrażenie (38.72)

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l+\frac{1}{2})} \right)$$

= $|E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l+\frac{1}{2})} \right).$ (38.74)

Widzimy, że poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście α^2 razy mniejsza niż energia niezaburzona (o ile Z nie jest zbyt duże). Potwierdza to nasze wcześniejsze oszacowanie (38.50). Niestety oszacowanie to "psuje" się dla dużych Z, co o tyle nie powinno dziwić, że jak wiemy, nierelatywistyczna teoria atomu wodoropodobnego również "psuje" się dla ciężkich atomów. Widzimy także, że otrzymana poprawka zależy od orbitalnej liczby kwantowej l, a więc degeneracja zostanie częściowo usunięta. Degeneracja ze względu na m oraz m_s pozostaje nie zmieniona.

Poprawki do energii stanów atomu wodoru

W zasadzie powinniśmy wstrzymać się z dyskusją dopóki nie obliczymy poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Mimo to, dyskusja poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ jest pouczająca i dlatego ją tu przeprowadzimy.

Otrzymane rezultaty zilustrujemy na przykładzie atomu wodoru (Z = 1). $2n^2$ -krotnie zdegenerowane niezaburzone poziomy odpowiadają energiom (por. (38.68))

$$E_n^{(0)} = -\frac{mc^2 \alpha^2}{2n^2} \tag{38.75}$$

Relatywistyczne poprawki do energii kinetycznej dane są wzorem wynikającym z (38.74), to jest

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = -\frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{(l+\frac{1}{2})} - \frac{3}{4n}\right).$$
(38.76)

Rozważymy zastosowanie tej formuły do obliczenia poprawek dla stanu podstawowego i pierwszego wzbudzonego.

Dla stanu podstawowego 1s, w którym n = 1, l = m = 0 oraz $m_s = \pm \frac{1}{2}$, o energii $E_1^{(0)} = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2$ który jest 2-krotnie zdegenerowany, poprawka wynosi

$$E_{10}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^4(2 - \frac{3}{4}) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^4.$$
(38.77)

Degeneracja stanu podstawowego $g_1 = 2$, (obecna ze względu na dwa stany spinowe) nie została usunięta. Poprawka jest ujemna, więc energia tego stanu ulega przesunięciu w dół. W pierwszym stanie wzbudzonym mamy n = 2 i energię $E_2^{(0)} = -mc^2\alpha^2/8$. Stan ten jest 8-krotnie zdegenerowany. W tym przypadku degeneracja zostanie częściowo usunięta, bowiem dopuszczalne jest teraz l = 0, 1. I tak dla stanu 2s, w którym l = m = 0 mamy poprawkę do energii

$$E_{20}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \left(2 - \frac{3}{8}\right) = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4.$$
(38.78)

Stan 2s pozostaje 2-krotnie zdegenerowany (z względu na spin). Natomiast dla stanu 2p, w którym $l = 1, m = 0, \pm 1$, odpowiednia poprawka wynosi

$$E_{21}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{16}mc^2\alpha^4(\frac{2}{3}-\frac{3}{8}) = -\frac{7}{384}mc^2\alpha^4.$$
(38.79)

Stan 2p jest nadal 6-krotnie zdegenerowany, ze względu na trzy wartości magnetycznej liczby kwantowej i dwie spinowej. Uzyskane poprawki do energii stanu n = 2 są różne, bo zależą od orbitalnej liczby kwantowej. Ośmiokrotna degeneracja stanu niezaburzonego jest częściowo usunięta. Stan 2s (n = 2, l = m = 0, $m_s = \pm \frac{1}{2}$), jest bardziej przesunięty w dół. Stan 2p także będzie przesunięty w dół skali energetycznej, ale mniej. Sytuację tę schematycznie przedstawia rysunek 38.1.



Rys. 38.1: Poprawki relatywistyczne do energii atomu wodoru dla stanu podstawowego 1s i dla stanu n = 2 (stanów 2s oraz 2p). Jest to schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

38.2.3 Oddziaływanie spin-orbita

Dyskusja wstępna

Zanim przejdziemy do obliczania (w ramach rachunku zaburzeń) poprawek związanych z oddziaływaniem spin-orbita, zauważmy, że do tej pory posługiwaliśmy się bazą

$$\Psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi) = \langle r,\theta,\varphi | n,l,m,s = \frac{1}{2},m_s \rangle, \qquad (38.80)$$

to jest bazą niesprzężoną, bazą stanów własnych operatorów:

- hamiltonianu H_0 ;
- orbitalnego momentu pędu $\vec{\mathbf{L}}^2$;
- rzutu orbitalnego momentu pędu L_3 na oś z;
- spinu $\vec{\mathbf{S}}^2$;
- rzutu spinu S_3 na oś z.

Operatory te tworzą ZZOK (choć $\vec{\mathbf{S}}^2$ niewiele wnosi, bo $s = \frac{1}{2}$ jest ustalone). Baza (38.80) posłużyła jako baza niezaburzona, w której obliczaliśmy macierz zaburzenia i poprawki do energii kinetycznej.

Niestety jednak baza ta nie jest dobra do obliczeń poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Wynika to stąd, że oddziaływanie spin-orbita jest proporcjonalne do operatora

$$H_{SO} \propto \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = L_1 S_1 + L_2 S_2 + L_3 S_3,$$
 (38.81)

który nie komutuje z operatorami L_k i S_k . Stąd wynika, że stany z liczbami kwantowymi $|n, l, m, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle$ nie są stanami własnymi $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$. Można na ten problem spojrzeć także inaczej. Mianowicie iloczyn skalarny $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$ można zapisać w postaci

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_3 S_3, \qquad (38.82)$$

gdzie $L_{\pm} = L_1 \pm iL_2$ oraz $S_{\pm} = S_1 \pm iS_2$. Wobec tego obliczanie macierzy zaburzenia w stanach (38.80) będzie bardzo skomplikowane, bo operatory L_{\pm} i S_{\pm} będą mieć elementy macierzowe

pomiędzy stanami o różnych wartościach m i m_s . Znacznie wygodniej jest posługiwać się bazą, w której operator $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$ jest diagonalny. Fakty te omówiliśmy dyskutując potrzebę dodawania operatorów momentu pędu. Pokazaliśmy, że składowe całkowitego momentu pędu

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}, \tag{38.83}$$

komutują z H_{SO} , to jest

$$[H_{SO}, J_k] = 0. (38.84)$$

A zatem operator $\vec{\mathbf{J}}$ jest kandydatem do konstrukcji ZZOK, który pozwoli zbudować bazę, w której H_{SO} będzie diagonalne (wektory bazy będą stanami własnymi H_{SO}). Dzięki temu możemy spodziewać się, że odpowiednia macierz zaburzenia też będzie diagonalna.

ZZOK dla atomu z oddziaływaniem spin-orbita

Rozważymy atom wodoropodobny z oddziaływaniem spin-orbita. Na razie ograniczymy się do dyskusji sytuacji opisywanej hamiltonianem

$$H' = H_0 + H_{SO} = \left(\frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\beta}{r}\right) + \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}.$$
 (38.85)

W naszych rozważaniach H_{SO} stanowi zaburzenie, zaś H_0 jest członem niezaburzonym. Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)}$ – energii własnych hamiltonianu H_0 . Sam operator H_0 , którego wartości własne są wielokrotnie zdegenerowane, nie wystarcza do jednoznacznego określenia bazy. Dlatego też weźmiemy pod uwagę operatory:

$$H_0$$
 – hamiltonian niezaburzony; (38.86a)

$$\vec{\mathbf{L}}^2$$
 – orbitalny moment pędu; (38.86b)

$$\mathbf{S}^2$$
 – spin elektronu; (38.86c)

$$\mathbf{J}^2$$
 – całkowity moment pędu; (38.86d)

 $J_3 - rzut całkowitego momentu pędu na oś z.$ (38.86e)

Aby sprawdzić, czy operatory te rzeczywiście tworzą ZZOK, trzeba zbadać czy komutują parami. Ułatwimy sobie dyskusję komutatorów zbierając znane nam już skądinąd fakty.

• Dyskutując ruch w potencjale centralnym, przekonaliśmy się, że

$$\begin{bmatrix} H_0, \vec{\mathbf{L}}^2 \end{bmatrix} = 0, \tag{38.87a}$$

$$[H_0, L_k] = 0.$$
 (38.87b)

• Spin jest niezależny od zmiennych przestrzennych, co w konsekwencji daje

$$\begin{bmatrix} H_0, \vec{\mathbf{S}}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_0, S_k \end{bmatrix} = 0, \tag{38.88a}$$

$$[S_k, L_k] = 0. (38.88b)$$

 $\bullet~{\rm Z}$ ogólnej teorii wiemy, że operatory momentu pędu spełniają

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{L}}^2, \ L_k \end{bmatrix} = 0, \tag{38.89a}$$

$$[\vec{\mathbf{S}}^2, S_k] = 0, \tag{38.89b}$$

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{J}}^2, J_k \end{bmatrix} = 0, \tag{38.89c}$$

• Elementarną konsekwencją niezależności (38.88b) spinu i orbitalnego momentu pędu są relacje komutacyjne

$$\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{L}}^2, \ \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \end{bmatrix} = 0, \tag{38.90a}$$

$$\left[\vec{\mathbf{S}}^{2}, \ \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}\right] = 0, \tag{38.90b}$$

• Ponieważ $\vec{\mathbf{L}}$ i $\vec{\mathbf{S}}$ komutują, więc

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \vec{\mathbf{L}}^2 + \vec{\mathbf{S}}^2 + 2\vec{\mathbf{L}}\cdot\vec{\mathbf{S}}. \tag{38.91}$$

Przechodzimy do sprawdzenia, czy operatory (38.86) tworzą ZZOK. Musimy więc zbadać następujące relacje komutacyjne.

(1)
$$[H_0, \vec{L}^2]$$
 (2) $[H_0, \vec{S}^2]$ (3) $[H_0, \vec{J}^2]$ (4) $[H_0, J_3]$
(5) $[\vec{L}^2, \vec{S}^2]$ (6) $[\vec{L}^2, \vec{J}^2]$ (7) $[\vec{L}^2, J_3]$
(8) $[\vec{S}^2, \vec{J}^2]$ (9) $[\vec{S}^2, J_3]$ (38.92)
(10) $[\vec{J}^2, J_3]$

Relacje (1), (2), (5) i (10) są trywialne i oczywiście dają zera (por. (38.87a), (38.88a), (38.88b) oraz (38.89c)). Omówimy skrótowo pozostałe.

- Relacja (3) z (38.91) daje $[H_0, \vec{\mathbf{J}}^2] = [H_0, \vec{\mathbf{L}}^2 + \vec{\mathbf{S}}^2 + 2\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}] = 0$. Pierwszy i drugi składnik znikają (por. (38.87a) i (38.88a)). Trzeci znika na mocy (38.87b) i niezależności spinu od zmiennych przestrzennych.
- Komutator (4) ma postać $[H_0, L_3 + S_3] = 0$, bowiem mamy (38.87b) i (38.88a).
- Komutator (6): $\begin{bmatrix} \vec{L}^2, \ \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S} \end{bmatrix} = 0$, co wynika z (38.88b) i (38.89).
- Analogicznie komutator (7): $[\vec{\mathbf{L}}^2, L_3 + S_3] = 0$, na mocy (38.89a) i (38.88b).
- Zerowanie się komutatorów (8) i (9) wynika (tak jak w przypadku dwóch poprzednich) z relacji (38.88b) i (38.89b).

A więc rzeczywiście wszystkie komutatory (38.92) znikają i operatory (38.86) tworzą ZZOK. Wektory bazy sprzężonej

$$|n,l,s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \tag{38.93}$$

tworzą bazę stanów niezaburzonych i są stanami własnymi omawianych operatorów, spełniają więc zagadnienia własne:

$$H_0 | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle = E_n^{(0)} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle$$
(38.94a)

$$\vec{\mathbf{L}}^{2} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle = \hbar^{2} l(l+1) | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle$$
(38.94b)

$$\vec{\mathbf{S}}^{2} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle = \frac{3}{4} \hbar^{2} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle$$
(38.94c)

$$\vec{\mathbf{J}}^{2} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle = \hbar^{2} j(j+1) | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_{j} \rangle$$
(38.94d)

$$J_3 | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle = \hbar m_j | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle$$
(38.94e)

W bazie stanów (38.93) będziemy teraz badać macierz zaburzenia spowodowanego oddziaływaniem spin-orbita. Szukać będziemy poprawek do energii $E_n^{(0)}$, które są oczywiście zdegenerowane. Pokażemy, że stopień degeneracji $g_n = 2n^2$ jest taki sam, jak w przypadku bazy niesprzężonej. Istotnie, dla danej głównej liczby kwantowej n, liczba l może mieć n różnych wartości (l = 0, 1, 2, ..., (n - 1)). Liczba j przyjmuje dwie możliwe wartości: $j = l \pm \frac{1}{2}$. Dla każdego j, liczba kwantowa m_j ma (2j + 1) różnych wartości. A więc dla $j = l + \frac{1}{2}$ mamy (2l + 2) stanów o różnych m_j , zaś dla $j = l - \frac{1}{2}$ jest 2l stanów. Ponieważ $l = 0, 1, 2, \ldots, (n - 1)$, więc

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} \left[(2l+2) + 2l \right]$$

=
$$\sum_{l=0}^{n-1} \left[4l+2 \right] = 4 \frac{n(n-1)}{2} + 2n = 2n^2.$$
 (38.95)

Dyskutowaliśmy tu hamiltonian H' określony w (38.85), który nie zawierał H_r relatywistycznej poprawki do energii kinetycznej. Zwróćmy jednak uwagę,że niezaburzony hamiltonian H_0 zawiera operator $\vec{\mathbf{p}}^2$, który komutuje z pozostałymi operatorami (38.86) tworzącymi ZZOK. Wobec tego H_r (proporcjonalny do $\vec{\mathbf{p}}^4$) też komutuje z operatorami (38.86). A zatem poprawki do energii kinetycznej możemy równie dobrze liczyć w bazie sprzężonej (38.93), jak i w bazie (38.80) – niesprzężonej. Co więcej, macierz $W_{(kin)}$, obliczona w bazie niesprzężonej (38.66), dla ustalonych liczb kwantowych l i s jest diagonalna i proporcjonalna do macierzy jednostkowej. Wobec tego przejście do innej bazy – bazy sprzężonej (38.93), nie zmieni tej macierzy. Obliczenia poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ pozostają bez zmian, wzór (38.74) pozostaje w mocy w obu bazach.

Macierz zaburzenia. Reguła Landego

Przystępujemy do analizy zaburzenia – oddziaływania spin-orbita. Zgodnie z przeprowadzoną dyskusją, budujemy macierz zaburzenia w bazie sprzężonej (38.93). Hamiltonian zaburzenia (38.49) "obkładamy" stanami bazy o jednakowych głównych liczbach kwantowych, bo chcemy obliczyć poprawki do stanu o energii $E_n^{(0)}$. Macierz ta ma więc postać

$$W_{(SO)} = \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \xi(r) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m_j' \rangle,$$
(38.96)

gdzie, zgodnie z (38.85) funkcja $\xi(r)$ zmiennej radialnej, jest zdefiniowana wzorem

$$\xi(r) = \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3}.$$
(38.97)

Ponieważ radialne funkcje falowe zależą tylko od n
il,głównej i orbitalnej liczb kwantowych, więc macierz zaburzenia faktory
zuje się

$$W_{(SO)} = \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \\ \times \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle,$$
(38.98)

i możemy obliczać oba czynniki oddzielnie. Z (38.91) wynika, że $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2 \end{bmatrix}$, co wstawiamy do drugiego czynnika macierzy zaburzenia, otrzymując w ten sposób

$$\langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m_j' \rangle = = \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2] | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m_j' \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \times \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m_j' \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m_j'} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}],$$

$$(38.99)$$

gdzie wykorzystaliśmy zagadnienia własne (38.94) i ortonormalność wektorów bazy sprzężonej. Wobec tego macierz zaburzenia (38.98) ma postać

$$W_{(SO)} = \frac{\hbar^2}{2} \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \, \delta_{ll'} \, \delta_{jj'} \, \delta_{m_j m'_j} \\ \times \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right].$$
(38.100)

Macierz ta jest diagonalna we wszystkich indeksach (liczbach kwantowych). Widzimy więc jak pożyteczne okazało się przejście do bazy sprzężonej. Obecność delty Kroneckera $\delta_{ll'}$ sprawia, że element macierzowy funkcji $\xi(r)$ też jest diagonalny. Dlatego też możemy już wypisać poprawki $E_n^{(1)}(so)$ do energii niezaburzonych $E_n^{(0)}$. Wynoszą one

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \frac{1}{2}\hbar^2 \langle \xi(r) \rangle_{nl} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right].$$
(38.101)

Poprawki do energii n-tego poziomu energetycznego zależą od liczb kwantowych l i j, spodziewamy się częściowego usunięcia degeneracji, co omówimy nieco dalej. Czynnik w nawiasie kwadratowym to jeden z tzw. czynników Landego, a otrzymana poprawka to tzw. reguła Landego.

Przed dyskusją pewnych przypadków szczególnych i kwestii degeneracji, musimy obliczyć wartość oczekiwaną funkcji $\xi(r)$.

Obliczenia $\langle \xi(r) \rangle$

Wprost z definicji (38.97) mamy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \left\langle \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{\beta}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}.$$
(38.102)

Wartość oczekiwaną odwrotności sześcianu promienia znamy (patrz (15.123), wynosi ona

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l \left(l+1/2\right) \left(l+1\right)}.$$
 (38.103)

Wobec tego otrzymujemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l \left(l + 1/2\right) \left(l + 1\right)}.$$
(38.104)

Przekształcamy pierwszy czynnik. Korzystamy z oznaczeń (38.69) i (38.71) i otrzymujemy

$$\frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} = \frac{Z^4 \alpha^2}{2m a_0^2} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} mc^2$$
(38.105)

Podstawiając (38.71) do (38.104) dostajemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} (mc^2) \frac{1}{n^3 l (l+1/2) (l+1)}.$$
(38.106)

Obliczoną wartość oczekiwaną podstawiamy do wzoru (38.101). Poprawka pierwszego rzędu do energii wywołana oddziaływaniem spin-orbita wynosi więc

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = Z^{4}\alpha^{4}(mc^{2})\left(\frac{1}{4n^{3}}\right) \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

$$= |E_{n}^{(0)}|\left(\frac{Z^{2}\alpha^{2}}{2n}\right) \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$
(38.107)

Porównując ten wynik z *n*-tą energią niezaburzoną $|E_n^{(0)}| = \frac{1}{2}Z^2\alpha^2(mc^2)/n^2$ widzimy, że oszacowanie (38.54) było poprawne. Stwierdzamy, że liczba atomowa Z nie powinna być zbyt duża (o czym już mówiliśmy).

Przekształcenia wyniku

W badanej sytuacji mamy ustalone $s=\frac{1}{2},$ zatem $j=l\pm\frac{1}{2}.$ Bez trudu obliczamy ostatni czynnik we wzorze (38.107)

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} = \begin{cases} \frac{1}{(l+\frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{l(l+\frac{1}{2})} & \text{dla } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}$$
(38.108)

Wzory te można zapisać jeszcze inaczej, jeśli zauważymy, że

$$\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} = \begin{cases} \frac{1}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l+\frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{2l(l+\frac{1}{2})} & \text{dla } j = l-\frac{1}{2}. \end{cases}$$
(38.109)

Zestawiając dwa powyższe wzory możemy przyrównać ich lewe strony, co pozwala zapisać poprawki (38.107) jedną formułą

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right),$$
(38.110)

słuszną dla obu dozwolonych wartości liczby kwantowej j. Zwróćmy uwagę na podobieństwo tego wyniku i poprawki (38.74) do energii kinetycznej.

Przykładowe poprawki do energii

Dla stanów ns mamy tylko l = 0, więc jedyną możliwością jest $j = \frac{1}{2}$. W tym wypadku formuła (38.110) daje poprawki

$$E_{n0j=1/2}^{(1)}(so) = \left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} (2-1) = \frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} (mc^2)$$
(38.111)

Poprawka jest dodatnia, energia "przesuwa" się w górę. Degeneracja nie zostaje usunięta.

Dla stanów np mamy l = 1, a więc możliwe są dwie wartości całkowitego momentu pędu j. Mamy zatem $j = \frac{1}{2}$ oraz $j = \frac{3}{2}$. Na mocy (38.110) dla l = 1 i $j = \frac{1}{2}$

$$E_{n,l=1,j=1/2}^{(1)}(so) = \left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - 1 \right) \\ = -\frac{Z^4 \alpha^4}{6 n^3} (mc^2)$$
(38.112)

Natomiast dla stanu l = 1 i $j = \frac{3}{2}$) dostajemy

$$E_{n,l=1,j=3/2}^{(1)}(so) = \left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2} \right) \\ = \frac{Z^4 \alpha^4}{12 n^3} (mc^2)$$
(38.113)

Obie poprawki są różne, więc degeneracja zostanie częściowo usunięta.

38.2.4 Struktura subtelna

Dyskusja ogólna

Badaliśmy poprawki do energii stanów atomu wodoropodobnego, w hamiltonianie którego uwzględniliśmy spin oraz dwa przyczynki natury relatywistycznej: poprawkę do energii kinetycznej i oddziaływanie spin-orbita. Oszacowaliśmy te poprawki stwierdzając, że są one mniejsze o czynnik rzędu α^2 (α – stała struktury subtelnej) niż energie niezaburzone. Obliczenia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń pozwoliły nam uzyskać jawne wyrażenia dla poprawek i wykazać, że nasze wstępne oszacowania były poprawne. Zbierzemy teraz nasze wyniki, obliczając poprawki do energii stanów niezaburzonych wynikające z łącznej obecności obu składników w hamiltonianie.

I tak, dla energii kinetycznej dostaliśmy

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l+\frac{1}{2})} \right)$$

= $\left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l+\frac{1}{2})} \right).$ (38.114)

Natomiast oddziaływanie spin-orbita jest źródłem poprawki

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right)$$

= $\left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{(j+\frac{1}{2})} \right).$ (38.115)

Zsumowanie tych poprawek jest trywialne, a zatem

$$E_{nj}^{(1)} = \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

= $\left| E_n^{(0)} \right| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(j + \frac{1}{2})} \right).$ (38.116)

Zwróćmy uwagę, że sumaryczna poprawka wynikająca z relatywistycznych poprawek w hamiltonianie zależy od dwóch liczb kwantowej: głównej n, i od całkowitego momentu pędu j. Degeneracja jest więc częściowo zniesiona. Stan układu (baza sprzężona) dany jest wektorem $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$. Degeneracja ze względu na rzut całkowitego momentu pędu, czyli ze względu na m_j jest nadal (2j + 1)-krotna. Natomiast ze względu na orbitalny moment pędu $l = j \pm \frac{1}{2}$ degeneracja jest dwukrotna. W związku z tym wprowadza się notację dla podpowłok, pisząc

gdzie n główna liczba kwantowa. l jest orbitalną liczbę kwantową, przy czym zwyczajowo oznacza się ją literami:

$$S \rightarrow l = 0, \qquad P \rightarrow l = 1, \qquad D \rightarrow l = 2, \qquad \text{itd.}$$
 (38.118)

Indeks j w zapisie (notacji) (38.117) oczywiście oznacza całkowity moment pędu $j = l \pm \frac{1}{2}$. Zastosowanie tej notacji omówimy na przykładzie atomu wodoru.

Stany n = 1 atomu wodoru

W atomie wodoru Z = 1. W stanie podstawowym, główna liczba kwantowa n = 1, co sprawia, że jedyną możliwą orbitalną liczbą jest l = 0. Wobec tego całkowity moment pędu $j = \frac{1}{2}$. W

atomie wodoru, stan podstawowy oznaczamy

$$n = 1, \implies \operatorname{stan} 1S_{1/2}.$$
 (38.119)

Ponieważ liczba m_j przyjmuje dwie wartość $m_j = \pm \frac{1}{2}$, więc jest to stan 2-krotnie zdegenerowany. Jego energia niezaburzona to (por. (38.70)) $E_{n=1}^{(0)} = -\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$. Z formuły (38.116) otrzymujemy dla stanu $1S_{1/2}$ poprawkę do energii wynoszącą

$$E_{n=1,j=\frac{1}{2}}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} - 1\right)$$

= $-\frac{1}{8} \alpha^4 (mc^2) = -\frac{1}{4} \left| E_{n=1}^{(0)} \right| \alpha^2.$ (38.120)

Degeneracja nie zostaje usunięta. Poprawka jest ujemna, więc poziom n = 1 zostaje przesunięty w dół. Porównując ten wynik z poprawką (38.77) stwierdzamy, że oddziaływanie spin-orbita zmniejsza przesunięcie energii.

Stany n = 2 atomu wodoru

Dla drugiego stanu (pierwszego wzbudzonego) mamy oczywiście n = 2. Energia niezaburzona wynosi $E_{n=2}^{(0)} = -\frac{1}{8} mc^2 \alpha^2$. Stan n = 2 jest $g_{n=2} = 2 \cdot 2^2 = 8$ -krotnie zdegenerowany. Możliwe jest l = 0, 1, oraz $j = l \pm \frac{1}{2}$, przy odpowiednich m_j . Dla porządku dyskusji wypiszmy liczby kwantowe dla ośmiu stanów odpowiadających n = 2. A więc mamy

$$l = 0, \qquad j = \frac{1}{2}, \quad \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany} \quad 2S_{1/2}$$

$$l = 1, \qquad j = \frac{1}{2}, \quad \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany} \quad 2P_{1/2}$$

$$l = 1, \qquad j = \frac{3}{2}, \quad \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{3}{2} \\ m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany} \quad 2P_{3/2} \qquad (38.121)$$

Formuła (38.116) dająca poprawki do energii zależy od liczb kwantowych n i j. W tym przypadku liczba j ma dwie możliwe wartości, zatem otrzymany dwie poprawki. W rozważanym przypadku otrzymujemy dla $j = \frac{1}{2}$ (czyli dla stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$) poprawkę

$$E_{n=2,j=1/2}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{16} \left(\frac{3}{8} - 1\right)$$

= $-\frac{5}{128} \alpha^4 (mc^2)$
= $-\frac{5}{16} \left| E_n^{(0)} \right| \alpha^2,$ (38.122)

dla drugiej możliwości, tj. dla $j = \frac{3}{2}$ (stan $2P_{3/2}$) mamy natomiast

$$E_{n=2,j=3/2}^{(1)} = \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2 \cdot 8} \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2}\right)$$

= $-\frac{1}{128} \alpha^4 (mc^2)$
= $-\frac{1}{16} \left| E_n^{(0)} \right| \alpha^2.$ (38.123)



Rys. 38.2: Struktura subtelna dla stanu n = 2 (pierwszego stanu wzbudzonego) w atomie wodoru, spowodowana poprawką relatywistyczną do energii kinetycznej i oddziaływaniem spin-orbita. Jest to tylko schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

Otrzymane rezultaty najlepiej jest zilustrować na schemacie (rys. 38.2)). Tak uzyskana struktura poziomów nosi nazwę "struktury subtelnej". Stany charakteryzujące się różnymi liczbami j mają różne energie. Ośmiokrotna degeneracja stanu n = 2 jest częściowo usunięta. Poprawione energie stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ nadal są takie same, a więc stany te "pokrywają się" dając stan o 4-krotnej degeneracji. Stan $2P_{3/2}$ ma inną energię i pozostaje 4-krotnie zdegenerowany. A więc degeneracja ze względu na liczbę kwantową m_j pozostaje (nie jest usunięta). Jest to degeneracja zasadnicza, wynikająca z niezmienniczości pełnego hamiltonianu przy obrotach.

Warto podkreślić, że uzyskane tu wyniki są zgodne z pierwszymi przybliżeniami rozwiązań ścisłego, relatywistycznego równania Diraca.

Rozdział 39

(U.18) Metoda wariacyjna

39.1 Metoda wariacyjna

39.1.1 Uwagi wstępne

Rachunek zaburzeń stosujemy wtedy, gdy hamiltonian układu można zapisać w postaci ${\cal H}={\cal H}_0+V,$ przy czym

- umiemy rozwiązać zagadnienie własne dla H_0 , tj. znamy stany $\{ |\varphi_n \rangle \}$ i energie $\{E_n\}$ spełniające $H_0 |\varphi_n \rangle = E_n |\varphi_n \rangle$.
- \bullet zaburzeni
eVjest "małe". Sens tego stwierdzenia dyskutowaliśmy w rozd
ziale o rachunku zaburzeń.

W wielu praktycznych zagadnieniach przynajmniej jedno z tych założeń nie jest spełnione i rachunek zaburzeń jest tym samym niestosowalny. Potrzebujemy innych metod przybliżonych.

Niech \mathcal{H} będzie przestrzenią stanów pewnego układu fizycznego, zaś H jego hamiltonianem. Weźmy stan $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ (niekoniecznie unormowany) i utwórzmy liczbę

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$
(39.1)

Liczba ta oczywiście zależy od wyboru stanu $|\phi\rangle$, dlatego $E(\phi)$ nazywamy funkcjonałem (funkcjonał odwzorowuje przestrzeń funkcji, w tym wypadku przestrzeń stanów, w ciało liczb, tu rzeczywistych). Tak zbudowany funkcjonał ma bardzo pożyteczne własności, które sformułujemy jako twierdzenia.

39.1.2 Twierdzenia pomocnicze

Twierdzenie 39.1 Funkcjonał $E(\phi)$ ma (ze względu na dobór stanu $|\phi\rangle$) ekstremum wtedy i tylko wtedy, gdy $|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H, tj., gdy $H|\phi\rangle = E(\phi)|\phi\rangle$.

Dowód. Rozpoczynamy od obliczenia wariacji funkcjonału $E(\phi)$. Z (39.1) mamy

$$\delta E(\phi) = \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + \langle \phi | H | \phi \rangle \left(-\frac{1}{\langle \phi | \phi \rangle^2} \right) \delta \langle \phi | \phi \rangle$$

$$= \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E(\phi) \frac{\delta \langle \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle},$$
(39.2)

skąd wynika, że

$$\langle \phi | \phi \rangle \, \delta E(\phi) = \delta \langle \phi | H | \phi \rangle - E(\phi) \, \delta \langle \phi | \phi \rangle. \tag{39.3}$$

490

Obliczmy składniki tej formuły. Biorąc pod uwagę, że hamiltonian H jest ustalony

$$\delta \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi + \delta \phi | H | \phi + \delta \phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle$$

= $\langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \delta \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta \phi \rangle$
+ $\langle \delta \phi | H | \delta \phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle,$ (39.4)

gdzie $\delta \phi$ jest dowolną, infinitezymalną zmianą (wariacją) stanu $|\phi\rangle$. Pierwszy i ostatni składnik znoszą się. Zaniedbujemy składnik czwarty, jako małą wyższego rzędu. Zatem

$$\delta \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \delta \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta \phi \rangle.$$
(39.5)

Analogicznie obliczymy

$$\delta \langle \phi | \phi \rangle = \langle \delta \phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta \phi \rangle. \tag{39.6}$$

Wykorzystując (39.5) i (39.6) w (39.3) otrzymujemy

$$\langle \phi | \phi \rangle \, \delta E(\phi) = \langle \delta \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta \phi \rangle - E(\phi) \, \langle \delta \phi | \phi \rangle - E(\phi) \, \langle \phi | \delta \phi \rangle = \langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta \phi \rangle.$$
 (39.7)

Załóżmy teraz, że funkcjonał ma ekstremum. Wobec tego $\delta E(\phi) = 0$ i z (39.7) wynika, że

$$0 = \langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta \phi \rangle$$

= $\langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^{*}$
= $2 \operatorname{Re} \langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.$ (39.8)

Wariacja $\delta \phi$ jest dowolna. Zastąpimy ją przez $i\delta \phi'$. Wówczas, zamiast (39.8) dostaniemy

$$0 = \langle i \,\delta \phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | i \,\delta \phi' \rangle$$

$$= -i \langle \delta \phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta \phi' \rangle$$

$$= -i \langle \delta \phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \delta \phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^{*}$$

$$= 2 \operatorname{Im} \langle \delta \phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.$$
(39.9)

Opuszczając prim i zestawiając ostatnia równość z (39.8) stwierdzamy, że

$$\langle \delta \phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle = 0. \tag{39.10}$$

Ze względu na dowolność wariacji $\delta\phi$ z (39.10) wynika

$$(H - E(\phi))|\phi\rangle = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad H|\phi\rangle = E(\phi)|\phi\rangle, \tag{39.11}$$

a więc stan $|\,\phi\,\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu Hz wartością własną $E(\phi).$ Pierwsza cześć twierdzenia jest udowodniona.

Dowód w odwrotną stronę wychodzi z założenia $H | \phi \rangle = E(\phi) | \phi \rangle$. Rozumowanie powyższe prowadzimy "z dołu w górę" i otrzymamy, że wariacja funkcjonału $e(\phi)$ musi znikać. Fakt że $\delta E(\phi) = 0$ oznacza, że $E(\phi)$ ma ekstremum. Dowód twierdzenia jest zakończony.

39.1.3 Funkcjonał $E(\phi)$ szacuje energię od góry

Zazwyczaj (za wyjątkiem kilku szczególnych przypadków) nie potrafimy ściśle rozwiązać zagadnienia własnego dla danego hamiltonianu. Mimo to jednak wiemy, że posiada on energie własne $\{E_n\}$, które możemy zawsze ponumerować tak, aby

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots$$
 (39.12)

Energie te mogą być zdegenerowane, wówczas energii E_n odpowiada podprzestrzeń \mathcal{H}_n o wymiarze g_n równym stopniowi degeneracji energii E_n . Niech P_n oznacza operator rzutowania na podprzestrzeń własną \mathcal{H}_n . Dowolny stan $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ można zapisać jako sumę rzutów

$$|\phi\rangle = \sum_{n} \mathsf{P}_{n} |\phi\rangle, \tag{39.13}$$

przy czym $\left.\mathsf{P}_{n}\right|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu, tj.,

$$H \mathsf{P}_n | \phi \rangle = E_n \mathsf{P}_n | \phi \rangle. \tag{39.14}$$

Zbadajmy teraz różnicę

$$E(\phi) - E_1 = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E_1.$$
(39.15)

Ponieważ zachodzą relacje (39.13) i (39.14) więc

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | H \sum_{n} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle = \langle \phi | \sum_{n} E_{n} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle$$

$$= \sum_{n} \langle \phi | E_{n} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle$$

$$(39.16)$$

Natomiast z rozkładu jedynki $\sum_{n} \mathsf{P}_{n} = \hat{1}$, zatem

$$E_{1} = \frac{\langle \phi | E_{1} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle \phi | E_{1} \sum_{n} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_{n} \langle \phi | E_{1} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.$$
(39.17)

Podstawiając (39.16) i (39.17) do (39.15) dostajemy

$$E(\phi) - E_{1} = \frac{\sum_{n} \langle \phi | E_{n} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle - \sum_{n} \langle \phi | E_{1} \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

$$= \frac{\sum_{n} \langle \phi | (E_{n} - E_{1}) \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

$$= \sum_{n} (E_{n} - E_{1}) \frac{\langle \phi | \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

$$= \sum_{n \neq 1} (E_{n} - E_{1}) \frac{\langle \phi | \mathsf{P}_{n} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \qquad (39.18)$$

bo z sumy wypada składnik z
 n = 1. Szacujemy teraz kolejne czynniki. W myśl założenia (39.12) mam
y $E_n - E_1 > 0$. Stan $|\phi\rangle$ jest niezerowy, więc
 $\|\phi\|^2 = \langle \phi | \phi \rangle > 0$. Z idempotentności i hermitowskości projektorów

$$\langle \phi | \mathbf{P}_{n} | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_{n} \mathbf{P}_{n} | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_{n}^{\dagger} \mathbf{P}_{n} | \phi \rangle = \| \mathbf{P}_{n} \phi \|^{2} \ge 0.$$
(39.19)

Tu mamy nierówność nieostrą, bo może się zdarzyć $\mathsf{P}_n |\phi\rangle = 0$, tj., stan $|\phi\rangle$ może być ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Wobec tego, prawa strona wyrażenia (39.18) jest sumą nieujemnych składników, więc cała jest nieujemna. Nieujemna jest więc i lewa strona, to jest

 $E(\phi) - E_1 \ge 0 \qquad \Longrightarrow \qquad E(\phi) \ge E_1. \tag{39.20}$

Wykazaliśmy więc następujące

Twierdzenie 39.2 Niech H będzie hamiltonianem pewnego układu fizycznego i niech \mathcal{H} oznacza odpowiednią przestrzeń stanów. Wówczas dla dowolnego stanu $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ funkcjonał $E(\phi)$ spełnia nierówność

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \ge E_1, \tag{39.21}$$

to znaczy daje oszacowanie energii stanu podstawowego badanego układu od góry (prawdziwa wartość energii E_1 jest nie większa niż wartość $E(\phi)$). Równość zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy stan $|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H.

Dowód. Pierwsza część tezy jest wyprowadzona powyżej. Druga wynika z twierdzenia pomocniczego udowodnionego nieco wcześniej. ■

Zastosowane rozważania dotyczyły stanu podstawowego (tzn. stanu o najniższej energii). Można jednak kontynuować nasze rozważania. Niech stan $|\phi_1\rangle$, za pomocą którego zbudujemy funkcjonał $E(\phi_1)$, będzie ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_1 odpowiadającej energii stanu podstawowego, to jest niech

$$\langle \phi_1 | \mathbf{P}_1 | \phi_1 \rangle = 0. \tag{39.22}$$

teraz zamiast różnicy (39.15) budujemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \frac{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} - E_2.$$
(39.23)

W zupełnie identyczny sposób zamiast (39.18) dostaniemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_n (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathbf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}.$$
(39.24)

Oczywiście zeruje się członn=2,ale również na mocy (39.22) znika składnikn=1.Zatem teraz

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_{n \ge 3} (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathsf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}.$$
(39.25)

Analogiczne rozumowanie pozwala teraz stwierdzić, że

$$E(\phi_1) - E_2 \ge 0 \qquad \Longrightarrow \qquad E(\phi_1) \ge E_2. \tag{39.26}$$

A więc po oszacowaniu od góry energii stanu podstawowego, możemy powtórzyć obliczenia (odpowiednio wybierając drugi stan $|\phi_1\rangle$) i oszacować od góry energię E_2 pierwszego stanu wzbudzonego.

Wybierając dalej stan $|\phi_2\rangle$ ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 oszacujemy (od góry) energię E_3 drugiego stanu wzbudzonego. W zasadzie możemy kontynuować takie postępowanie bez ograniczeń. Oczywiście od strony technicznej, niezbędne obliczenia mogą być niezmiernie skomplikowane.
39.1.4 Procedura obliczeń metodą wariacyjną

Przeprowadzoną formalną dyskusję ujmiemy w konkretną procedurę obliczeniową.

- Rozważamy układ fizyczny, którego hamiltonian znamy, ale nie potrafimy rozwiązać odpowiedniego zagadnienia własnego.
- Wybieramy pewien stan próbny $|\phi(\alpha)\rangle$ zależny od parametru $\alpha \in \mathbb{R}$. Wybór ten jest czasem prosty, a czasem trudny. W reprezentacji położeniowej będzie to pewna funkcja falowa $\phi(\alpha, \vec{\mathbf{r}})$ również jakoś zależna od parametru α .
- Obliczamy wartość funkcjonału

$$E(\phi_{\alpha}) = \frac{\langle \phi_{\alpha} | H | \phi_{\alpha} \rangle}{\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle}, \qquad (39.27)$$

a więc obliczamy wartość oczekiwaną hamiltonianu w stanie $|\psi_{\alpha}\rangle$ i normę tego stanu. Funkcjonał ten aproksymuje z góry (to zapewnia nierówność (39.21) energię E_1 stanu podstawowego układu.

- Obliczoną wartość $E(\phi_{\alpha})$ traktujemy jako funkcję parametru α . Szukamy jej minimum, aby jak najlepiej dopasować oszacowanie. Im mniejsza jest wartość $E(\phi_{\alpha})$ tym bardziej zbliżamy się (od góry) do poszukiwanej energii E_1 . Używamy tu zwykłych narzędzi analizy matematycznej (szukanie ekstremów funkcji). W rezultacie znajdujemy pewne α_0 , dla którego $E(\phi_{\alpha})$ osiąga minimum.
- Stan $|\phi_{\alpha_0}\rangle$ (funkcję falową $\phi(\alpha_0, \vec{\mathbf{r}})$) uznajemy za przybliżenie stanu podstawowego układu, zaś minimalną wartość $E(\phi_{\alpha_0})$ za przybliżoną wartość energii tego stanu.
- Wybierając nowy stan próbny $|\phi'(\beta)\rangle$ ortogonalny do (przybliżonego) stanu podstawowego, możemy kontynuować procedurę dla kolejnych stanów wzbudzonych (o coraz wyższych energiach). Ewentualna degeneracja niestety często utrudnia obliczenia, bo komplikuje wybory stanów próbnych.

Schemat ten przedstawia zasadnicze kroki przybliżonej techniki obliczeniowej zwanej metodą wariacyjną Ritza. Procedurę tę można na różne sposoby rozwijać i uogólniać. Można na przykład brać funkcje próbne zależne od kilku czy kilkunastu (lub więcej) parametrów. Konstrukcja takich funkcji próbnych wymaga na ogól wielkiego doświadczenia. Odpowiednie obliczenia i optymalizacja uzyskanego funkcjonału najczęściej wymagają złożonych obliczeń numerycznych. Innym sposobem uogólnienia jest tworzenie funkcji próbnych jako kombinacji liniowych innych, znanych funkcji falowych, co zwykle daje się efektywnie przeprowadzić jedynie numerycznie. Metody takie bywają często stosowane w fizyce atomowej i molekularnej, gdzie można stosunkowo łatwo wypisać hamiltonian, którego diagonalizacja (rozwiązanie zagadnienia własnego) jest analitycznie niewykonalna.

Nie będziemy tu dyskutować takich uogólnień metody wariacyjnej. Przedstawimy jeden przykład, który wydaje się być koncepcyjnie prosty, a mimo to wymaga dość pracochłonnych obliczeń.

39.2 Przykład: energia stanu podstawowego atomu helopodobnego

39.2.1 Omówienie problemu

Atom helopodobny składa się z jądra o ładunku Ze i dwóch elektronów. Układ odniesienia zwiążemy ze środkiem jądra (co praktycznie odpowiada środkowi masy) i wypiszemy hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\vec{\mathbf{p}}_1^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_1} + \frac{\vec{\mathbf{p}}_2^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}, \qquad \beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.$$
(39.28)

Składniki $\frac{\vec{\mathbf{p}}_k^2}{2\mu}$ odpowiadają energii kinetycznej obu elektronów, człony $Z\beta/r_k$ ich energii potencjalnej (oddziaływania coulombowskiego z jądrem). Ostatni składnik hamiltonianu to energia odpychania coulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami. Zauważmy, że hamiltonian ten w żaden sposób nie zależy od spinów elektronów.

Odpychanie coulombowskie pomiędzy elektronami wcale nie musi być małe. Jest ono (dla niezbyt dużych Z) podobnego rzędu, co energia potencjalna oddziaływania z jądrem, tak więc stosowalność rachunku zaburzeń budzi wątpliwości. Narzuca się więc zastosowanie metody wariacyjnej.

Pierwszy krok procedury wariacyjnej polega na wyborze funkcji próbnej. Gdyby elektrony nie odpychały się, wówczas zamiast hamiltonianu (39.28) mielibyśmy

$$\hat{H}\big|_{no\ rep.} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \tag{39.29}$$

gdzie indeks "no rep." oznacza brak odpychania elektronów (ang. no repulsion), zaś \hat{H}_k jest hamiltonianem pojedynczego elektronu, identycznym z hamiltonianem atomu wodoropodobnego. Energia stanu podstawowego atomu helopodobnego byłaby równa podwojonej energii stanu podstawowego atomu wodoropodobnego (patrz (15.106))

$$E_1^{(He)}|_{no \ rep.} = 2 E_1^{(H)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0}.$$
(39.30)

Stany (funkcje) własne hamiltonianu (39.29) byłyby iloczynem dobrze nam znanych funkcji falowych $\psi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}})$ atomu wodoropodobnego (patrz (15.103)). Dla atomu helopodobnego mielibyśmy więc

$$\phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)\big|_{no\ rep.} = \psi_{100}(\vec{\mathbf{r}}_1)\,\psi_{100}(\vec{\mathbf{r}}_2). \tag{39.31}$$

Funkcje falowe ψ_{100} atomu wodoropodobnego są znane

$$\psi_{100}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$
(39.32)

wobec czego, przy braku odpychania między elektronami mielibyśmy

$$\phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)\big|_{no\ rep.} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0}\right).$$
(39.33)

Niestety jednak elektrony faktycznie oddziałują między sobą, a zatem powyższe rozważania stanowią zbyt grube przybliżenie.

39.2.2 Wybór funkcji próbnej. Konstrukcja funkcjonału $E(\phi)$

Odpychanie pomiędzy elektronami ma znak +. Zmniejsza ono efektywną energię (ujemną) przyciągania przez jądro. Spójrzmy więc tak: jeden elektron ekranuje jądro, przez co drugi elektron "widzi" ładunek jądra nieco mniejszy niż rzeczywisty. Dlatego zamiast "grubej" funkcji falowej (39.33) weźmy funkcję próbną w postaci

$$\phi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0}\right), \qquad (39.34)$$

gdzie α jest parametrem rzeczywistym (niekoniecznie całkowitym) zastępującym Z. A więc α wyznacza efektywny ładunek (αe) jądra atomu helopodobnego, taki jaki "widzi" jeden elektron ze względu na to, że drugi ekranuje jądro. Spodziewamy się więc, że ów ładunek efektywny będzie

mniejszy od rzeczywistego, tj. spodziewamy się $\alpha < Z$. Parametr α musimy teraz dopasować, aby zgodnie z omówioną procedurą, otrzymać jak najlepsze przybliżenie.

Rozpoczynamy od zbadania normy funkcji próbnej

$$\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle = \int d\vec{\mathbf{r}}_{1} \int d\vec{\mathbf{r}}_{2} \left| \phi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_{1}, \vec{\mathbf{r}}_{2}) \right|^{2} = 1, \qquad (39.35)$$

bowiem funkcja próbna jest iloczynem unormowanych funkcji falowych atomu wodoropodobnego, których normowanie nie zależy od tego, czy ładunek jądra jest dany przez Z, czy też przez α .

Wobec tego funkcjonał $E(\phi_{\alpha})$, który oznaczymy jako $E(\alpha)$ to po prostu element macierzowy

$$E(\alpha) \equiv E(\phi_{\alpha}) = \langle \phi_{\alpha} | \hat{H} | \phi_{\alpha} \rangle.$$
(39.36)

Do tej pory nie wspominaliśmy o spinach elektronów. Oczywiście funkcję próbną ϕ_{α} można uzupełnić odpowiednimi stanami spinowymi. Jednak hamiltonian \hat{H} od spinów nie zależy. Stany spinowe wchodzące w skład elementu macierzowego (39.36) są oddzielnie unormowane, dałyby dodatkowy czynnik równy jedności. Istnienie spinu elektronów nie jest więc tu istotne i możemy iść dalej nie myśląc więcej o spinach.

Obliczenia elementu macierzowego (39.36) są żmudne. Najpierw podstawiamy hamiltonian

$$E(\alpha) = \langle \phi_{\alpha} | \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \right) | \phi_{\alpha} \rangle.$$
(39.37)

Hamiltonian elektronu H_k możemy zapisać jako (patrz (14.16))

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial}{\partial r_k} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}_k^2}{2\mu r_k^2} - \frac{Z\beta}{r_k}.$$
(39.38)

Badamy stan podstawowy, w którym liczby kwantowe związane z orbitalnym momentem pędu są równe zeru. Dlatego operatory $\vec{\mathbf{L}}_k^2$ nie dadzą wkładu do elementu (39.37). Pozostaną jedynie części radialne, zatem

$$E(\alpha) = \langle \phi_{\alpha} | \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) - \frac{Z\beta}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu r_2^2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2^2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \right] | \phi_{\alpha} \rangle.$$
(39.39)

Obliczmy (w reprezentacji położeniowej) jeden z członów różniczkowych

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \phi_\alpha(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right)$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu r_1} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \right] \phi_\alpha(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2). \tag{39.40}$$

Analogiczny wynik dostaniemy dla drugiego członu różniczkowego, przy czym r_1 zostanie zastąpione przez r_2 . Wobec tego z (39.39) dostaniemy

$$E(\alpha) = \langle \phi_{\alpha} | \left[-\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - Z \beta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \right] | \phi_{\alpha} \rangle.$$
(39.41)

$$E(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^2 + \langle \phi_{\alpha} | \left[\left(\frac{\hbar^2 \alpha}{\mu a_0} - Z\beta \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \right] | \phi_{\alpha} \rangle.$$
(39.42)

Możemy jeszcze uprościć zapis, zauważając, ż
e $a_0=\hbar^2/\mu\beta,$ czyli $\beta=\hbar^2/\mu a_0$

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \langle \phi_\alpha | \left[\beta \left(\alpha - Z \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle,$$
(39.43)

co w końcu sprowadza się do wyrażenia

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \beta(\alpha - Z) \langle \phi_\alpha | \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) | \phi_\alpha \rangle + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \qquad (39.44)$$

którego efektywne wyliczenie wymaga obliczenia trzech (a tak naprawdę dwóch) elementów macierzowych (całek).

Pierwsza całka

Aby znaleźć element macierzowy
 $\langle \, \phi_{\alpha} \, | \, \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \, | \, \phi_{\alpha} \, \rangle$ wystarczy obliczyć tylko całkę

$$\langle \phi_{\alpha} | \frac{1}{r_{1}} | \phi_{\alpha} \rangle = \int d\vec{\mathbf{r}}_{1} \int d\vec{\mathbf{r}}_{2} \frac{1}{r_{1}} \left| \phi_{\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_{1},\vec{\mathbf{r}}_{2}) \right|^{2}$$

$$= \int d\vec{\mathbf{r}}_{1} \int d\vec{\mathbf{r}}_{2} \frac{1}{r_{1}} \frac{1}{\pi^{2}} \left(\frac{\alpha}{a_{0}} \right)^{6} \exp \left(-\frac{2\alpha(r_{1}+r_{2})}{a_{0}} \right).$$

$$(39.45)$$

Widać, że zamiana r_1 na r_2 nie zmieni wartości całki. Zatem poszukiwany element macierzowy jest równy podwojonej wartości powyższej całki. Funkcja podcałkowa nie zależy od orientacji wektorów $\vec{\mathbf{r}}_k$. Przechodząc do współrzędnych sferycznych od razu wykonujemy całki po kątach, w ten sposób mamy

$$\langle \phi_{\alpha} | \frac{1}{r_{1}} | \phi_{\alpha} \rangle = 16 \int_{0}^{\infty} dr_{1} \left(\frac{\alpha}{a_{0}} \right)^{3} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right)$$

$$\times \int_{0}^{\infty} dr_{2} \left(\frac{\alpha}{a_{0}} \right)^{3} r_{2}^{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right).$$

$$(39.46)$$

Zamieniamy zmienne całkowania $x_k = \alpha r_k/a_0$ i dostajemy

$$\langle \phi_{\alpha} | \frac{1}{r_1} | \phi_{\alpha} \rangle = 16 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \int_0^\infty dx_1 \, x_1 \, e^{-2x_1} \int_0^\infty dx_2 \, x_2^2 \, e^{-2x_2}.$$
 (39.47)

Całki bierzemy z tablic całek oznaczonych. Otrzymujemy

$$\langle \phi_{\alpha} | \frac{1}{r_1} | \phi_{\alpha} \rangle = 16 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \frac{1!}{2^2} \cdot \frac{2!}{2^3} = \frac{\alpha}{a_0}.$$
(39.48)

Poszukiwany element macierzowy jest, zgodnie z powyższą dyskusją, równy podwojonej wartości obliczonej całki, a zatem

$$\langle \phi_{\alpha} | \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_{\alpha} \rangle = 2 \frac{\alpha}{a_0}.$$
(39.49)

497

Podstawiamy tą wartość do funkcjonału (39.44) i mamy

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + 2\beta(\alpha - Z) \frac{\alpha}{a_0} + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \qquad (39.50)$$

Pozostaje więc obliczyć ostatni składnik – drugą całkę.

Druga całka

Drugą całkę w (39.44) oznaczymy przez J_{α} i piszemy

$$J_{\alpha} = \langle \phi_{\alpha} | \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}|} | \phi_{\alpha} \rangle$$

$$= \frac{1}{\pi^{2}} \left(\frac{\alpha}{a_{0}} \right)^{6} \int d\vec{\mathbf{r}}_{1} \int d\vec{\mathbf{r}}_{2} \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}|} \exp\left(-\frac{2\alpha(r_{1} + r_{2})}{a_{0}} \right).$$
(39.51)

Najpierw ustalamy $\vec{\mathbf{r}}_1$ i obliczamy całkę względem $\vec{\mathbf{r}}_2$

$$J_{\alpha} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \\ \times \int d\vec{\mathbf{r}}_2 \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \exp\left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0}\right).$$
(39.52)

Wektor $\vec{\mathbf{r}}_2$ wyrażamy we współrzędnych sferycznych tak, aby oś z_2 była równoległa do $\vec{\mathbf{r}}_1$. Wobec tego kąt sferyczny θ_2 jest kątem pomiędzy wektorami $\vec{\mathbf{r}}_1$ a $\vec{\mathbf{r}}_2$, a zatem z twierdzenia cosinusów

$$|\vec{\mathbf{r}}_{1} - \vec{\mathbf{r}}_{2}| = \sqrt{r_{1}^{2} + r_{2}^{2} - 2r_{1}r_{2}\cos\theta_{2}}$$
(39.53)

i całka J_{α} przybiera postać

$$J_{\alpha} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\pi} d\theta_2 \, \sin\theta_2 \\ \times \int_0^{\infty} dr_2 \, r_2^2 \, \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0}\right).$$
(39.54)

Całka po φ_2 jest trywialna. Dokonując zamiany zmiennej całkowania $x=\cos\theta_2$ dostajemy

$$J_{\alpha} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \int_0^\infty dr_2 \, r_2^2 \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0}\right) \\ \times \int_{-1}^1 dx \, \frac{1}{\sqrt{(r_1^2 + r_2^2) - 2r_1 r_2 x}}.$$
(39.55)

Na podstawie tablic całek nieoznaczonych mamy teraz

$$\int_{-1}^{1} dx \, \frac{1}{\sqrt{b - ax}} = \left. -\frac{2}{a} \sqrt{b - ax} \right|_{-1}^{+1}$$
$$= \left. -\frac{2}{a} \sqrt{b - a} + \frac{2}{a} \sqrt{b + a} \right.$$
(39.56)

Wobec tego z (39.55) otrzymujemy dalej

$$J_{\alpha} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \int_0^\infty dr_2 \, r_2^2 \, \exp\left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0}\right) \\ \times \left[\frac{2}{2 r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \frac{2}{2 r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2}\right].$$
(39.57)

Całość funkcji podcałkowej nie zależy od orientacji wektora $\vec{\mathbf{r}}_1$. Przechodzimy w całce po $d\vec{\mathbf{r}}_1$ do współrzędnych sferycznych i całka po kątach daje czynnik 4π . Czynnik r_1r_2 skraca się, zatem

$$J_{\alpha} = 8 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{6} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \int_{0}^{\infty} dr_{2} r_{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right) \\ \times \left[(r_{1}+r_{2}) - |r_{1}-r_{2}|\right].$$
(39.58)

Znak modułu $|r_1 - r_2|$ zależy od tego, czy r_2 jest większe, czy mniejsze od r_1 . Z tego powodu całkę po dr_2 rozdzielamy na dwie

$$J_{\alpha} = 8 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{6} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \left\{\int_{0}^{r_{1}} dr_{2} r_{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right) \left[r_{1}+r_{2}-(r_{1}+r_{2})\right] \\ + \int_{r_{1}}^{\infty} dr_{2} r_{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right) \left[r_{1}+r_{2}+(r_{1}-r_{2})\right]\right\},$$
(39.59)

bowiem w pierwszej całce po dr_2 mam
y $r_2\leqslant r_1$ czyli $r_1-r_2\geqslant 0,$ zaś w drugiej
 $r_2\geqslant r_1$ czyli $r_1-r_2\leqslant 0.$ Porządkując, otrzymujemy dalej

$$J_{\alpha} = 16 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{6} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \left\{\int_{0}^{r_{1}} dr_{2} r_{2}^{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right) + r_{1} \int_{r_{1}}^{\infty} dr_{2} r_{2} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{2}}{a_{0}}\right)\right\}.$$
(39.60)

Całki w nawiasie klamrowym obliczamy za pomocą tablic całek nieoznaczonych

$$\int_{0}^{r_{1}} dr \ r^{2} \ \exp\left(-\frac{2\alpha \, r}{a_{0}}\right) = \\ = \ \exp\left(-\frac{2\alpha \, r}{a_{0}}\right) \left[-\frac{a_{0}r^{2}}{2\alpha} - \frac{a_{0}^{2}r}{2\alpha^{2}} - \frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}}\right]_{0}^{r_{1}} \\ = \ \exp\left(-\frac{2\alpha \, r_{1}}{a_{0}}\right) \left[-\frac{a_{0}r_{1}^{2}}{2\alpha} - \frac{a_{0}^{2}r_{1}}{2\alpha^{2}} - \frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}}\right] + \frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}}.$$
(39.61)

$$\int_{r_1}^{\infty} dr \ r \ \exp\left(-\frac{2\alpha \ r}{a_0}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{2\alpha \ r}{a_0}\right) \left[-\frac{a_0 r}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r}{4\alpha^2}\right]_{r_1}^{\infty}$$

$$= \exp\left(-\frac{2\alpha \ r_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0 r_1}{2\alpha} + \frac{a_0^2}{4\alpha^2}\right]$$
(39.62)

Podstawiamy wyliczone całki do (39.60)

$$J_{\alpha} = 16 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{6} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \left\{\frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}} + \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \left[-\frac{a_{0}r_{1}^{2}}{2\alpha} - \frac{a_{0}^{2}r_{1}}{2\alpha^{2}} - \frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}}\right] \\ + \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \left[\frac{a_{0}r_{1}^{2}}{2\alpha} + \frac{a_{0}^{2}r_{1}}{4\alpha^{2}}\right]\right\}.$$
(39.63)

Po elementarnych uproszczeniach wewnątrz nawiasu klamrowego otrzymujemy

$$J_{\alpha} = 16 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{6} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \left\{\frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}} - \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \left[\frac{a_{0}^{2} r_{1}}{4\alpha^{2}} + \frac{a_{0}^{3}}{4\alpha^{3}}\right]\right\} \\ = 4 \left(\frac{\alpha}{a_{0}}\right)^{3} \int_{0}^{\infty} dr_{1} r_{1} \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \\ \times \left\{1 - \exp\left(-\frac{2\alpha r_{1}}{a_{0}}\right) \left[\frac{\alpha r_{1}}{a_{0}} + 1\right]\right\}.$$
(39.64)

Wprowadzamy nową zmienną całkowania $x = \alpha r_1/a_0$ i mamy

$$J_{\alpha} = 4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \int_0^{\infty} dx \ x \ e^{-2x} \left[1 - e^{-2x} \left(x + 1\right)\right]$$

= $4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \left[\int_0^{\infty} dx \ x \ e^{-2x} - \int_0^{\infty} dx \ x^2 \ e^{-4x} - \int_0^{\infty} dx \ x \ e^{-4x}\right].$ (39.65)

Całki w nawiasie obliczamy na podstawie tablic całek oznaczonych

$$J_{\alpha} = 4\left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \left[\frac{1!}{2^2} - \frac{2!}{4^3} - \frac{1!}{4^2}\right] = \frac{5}{8}\left(\frac{\alpha}{a_0}\right),$$
(39.66)

co kończy obliczenia drugiej z potrzebnych nam całek.

39.2.3 Dyskusja wyników

Żmudnie obliczoną drugą całkę podstawiamy do (39.50) i otrzymujemy funkcjonał $E(\alpha)$ w postaci

$$E(\alpha) = -\frac{\beta\alpha^2}{a_0} + 2\beta(\alpha - Z)\left(\frac{\alpha}{a_0}\right) + \frac{5\beta}{8}\left(\frac{\alpha}{a_0}\right)$$
$$= \frac{\beta}{a_0}\left(\alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha\right).$$
(39.67)

Wyrażenie to musimy zminimalizować, aby funkcjonał $E(\alpha) = \langle \phi_{\alpha} | \hat{H} | \phi_{\alpha} \rangle$ jak najlepiej przybliżał (od góry) energię stanu podstawowego atomu helopodobnego. $E(\alpha)$ jest funkcją kwadratową parametru α i oczywiście ma minimum, gdy

$$2\alpha - \left(2Z - \frac{5}{8}\right) = 0, \tag{39.68}$$

co zachodzi dla wartości

$$\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}. \tag{39.69}$$

500

Minimalna wartość badanego funkcjonału wynosząca $E(\alpha_0 \text{ najlepiej} (w \text{ ramach przyjętego mo$ delu ekranowania jądra przez elektrony) przybliża energię stanu podstawowego atomu helopodobnego. Obliczamy więc z (39.67) i (39.69)

$$E(\alpha_0) = E(Z - \frac{5}{16})$$

$$= \frac{\beta}{a_0} \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2Z(Z - \frac{5}{16}) + \frac{5}{8}(Z - \frac{5}{16}) \right]$$

$$= \frac{\beta}{a_0} \left[-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right]$$

$$= -\frac{\beta}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2.$$
(39.70)

Wynik ten warto porównać z grubym oszacowaniem (39.30), w którym zaniedbaliśmy wzajemne oddziaływanie (odpychanie) pomiędzy elektronami.

Podsumowując stwierdzamy, że w naszym modelu (ekranowanie jądra) mamy:

• najlepsze oszacowanie energii stanu podstawowego atomu helopodobnego

$$E_{1} \approx -\frac{\beta}{a_{0}} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^{2}$$

$$= -\frac{\beta}{a_{0}} \left(Z^{2} - \frac{5Z}{8} + \frac{25}{256} \right)$$

$$= -Z^{2} \frac{\beta}{a_{0}} \left(1 - \frac{5}{8Z} + \frac{25}{256Z^{2}} \right)$$
(39.71)

gdzie $\beta = e^2/(4\pi\varepsilon_0)$ oraz $a_0 = \hbar^2/\mu\beta;$

• przybliżoną funkcję falową dla tego stanu

$$\phi_{\alpha_0}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha_0}{a_0} \right)^3 \exp\left(-\alpha_0 \frac{r_1 + r_2}{a_0} \right), \qquad (39.72)$$

gdzie parametr $\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}$.

Przybliżona wartość energii stanu podstawowego (39.71) "poprawia" się dla dużych Z. Warto zdać sobie sprawę z wartości liczbowych uzyskanych rezultatów. Przypomnijmy, że energia jonizacji atomu wodoru wynosi $E_I = \beta/2a_0 = 13.6$ eV. Wobec tego iloraz $\beta/a_0 = 27.2$ eV. Zatem, z (39.71) dla atomu helu (Z = 2) otrzymujemy

$$E_1 \approx -27.2 \cdot \left(\frac{27}{16}\right)^2 \text{ eV} \approx -27.2 \cdot 2.85 \text{ eV} \approx -77.5 \text{ eV},$$
 (39.73)

co zupełnie nieźle zgadza się z wartością zmierzoną eksperymentalnie wynoszącą -78.6 eV. Błąd względny wynosi w przybliżeniu 1.4. Można pokazać, że dla cięższych atomów (np. dla jonu tlenu $\rm O^{+6}$, analogiczny błąd względny jest mniejszy niż 0.1

Jak się okazuje, czym zajmiemy się za chwilę, rachunek zaburzeń (w pierwszym rzędzie) daje gorszą zgodność z doświadczeniem.

39.2.4 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Ponownie rozważymy stan podstawowy atomu helopodobnego, ale tym razem w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Zrobimy to, choć jego stosowalność może wydawać się wątpliwa.

Hamiltonian niezaburzony przyjmiemy w postaci (39.29) – będzie to suma dwóch hamiltonianów "wodoropodobnych". W związku z tym, niezaburzona funkcja falowa ma postać (39.33), to jest

$$\phi_1^{(0)}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0}\right).$$
(39.74)

Energia niezaburzonego stanu podstawowego jest sumą dwóch energii "wodoropodobnych" i jest dana w (39.30), co tutaj zapiszemy jako

$$E_1^{(0)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0}.$$
(39.75)

Elektrony są obdarzone spinem, więc powinniśmy uzupełnić funkcję falową (39.74) stanami spinowymi określonymi liczbami kwantowymi m_{s1} i m_{s2} równymi $\pm \frac{1}{2}$. Stany spinowe tworzą 4 możliwe kombinacje, więc stan podstawowy jest 4-krotnie zdegenerowany.

Zaburzeniem jest oczywiście coulombowskie odpychanie pomiędzy elektronami. Hamiltonian zaburzenia to

$$V = \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}.$$
(39.76)

Stan podstawowy jest zdegenerowany, więc musimy zbudować macierz zaburzenia

$$W = \langle \phi_{1,m_{s1},m_{s2}}^{(0)} | V | \phi_{1,M_{s1},M_{s2}}^{(0)} \rangle, \qquad (39.77)$$

o wymiarze 4×4, bowiem uzupełniliśmy funkcję falową stanami spinowymi. Oddziaływanie V nie zależy od spinów, a stany spinowe są niezależne od orbitalnych oraz ortonormalne. Tym samym, macierz W, której elementy są numerowane liczbami spinowymi jest diagonalna. Co więcej, na diagonali mamy tylko jeden element macierzowy $\langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle$. Wszystkie cztery wartości własne macierzy zaburzenia są równe temu elementowi – zaburzenie nie usuwa degeneracji, a spin nie jest w tym problemie istotny. Omawiany element macierzowy jest po prostu poprawką pierwszego rzędu do energii stanu podstawowego

$$E_1^{(1)} = \langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle.$$
(39.78)

Trzeba teraz obliczyć tę poprawkę. Podstawiając funkcję falową $\phi_1^{(0)}$ według (39.74) i hamiltonian zaburzenia, dostajemy

$$E_1^{(1)} = \int d\vec{\mathbf{r}}_1 \int d\vec{\mathbf{r}}_2 \, \frac{\beta}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} \, \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \, \exp\left(-\frac{2Z(r_1 + r_2)}{a_0}\right). \tag{39.79}$$

Całka ta (z dokładnością do czynnika β) jest formalnie identyczna z całką J_{α} określoną w (39.51) tyle, że tutaj Z zastąpiło parametr α . Obliczenia są więc zupełnie takie same. Korzystając z wyniku (39.66), mamy od razu

$$E_1^{(1)} = \frac{5\beta}{8} \left(\frac{Z}{a_0}\right), \tag{39.80}$$

co kończy obliczenia. Poprawiona (w pierwszym rzędzie) energia stanu podstawowego atomu helopodobnego wynosi więc

$$E_{1} = E_{1}^{(0)} + E_{1}^{(1)} = -Z^{2} \frac{\beta}{a_{0}} + \frac{5\beta}{8} \left(\frac{Z}{a_{0}}\right)$$
$$= -\frac{\beta}{a_{0}} \left(Z^{2} - \frac{5Z}{8}\right) = -Z^{2} \frac{\beta}{a_{0}} \left(1 - \frac{5}{8Z}\right).$$
(39.81)

Dyskusja przebiega tu podobnie jak w przypadku wariacyjnym. Porównując ten wynik z energią (39.71) uzyskaną metodą wariacyjną widzimy, że

$$E_1^{(zab)} > E_1^{(war)},$$
 (39.82)

wiemy zaś, że metoda wariacyjna przybliża prawdziwą wartość energii od góry. Wynik otrzymany w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu ma większą wartość, jest więc rzeczywiście gorszym przybliżeniem niż rezultat wariacyjny. Wynik (39.81) można poprawiać w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, mając nadzieję na otrzymanie lepszego przybliżenia. Ale i metodę wariacyjną można także ulepszać.

Rozdział 40

(U.19) Zaburzenia zależne od czasu

40.1 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

Przedstawimy tu inny, bardziej elegancki choć i bardziej złożony matematycznie, sposób przybliżonego opisu układu fizycznego poddanego zaburzeniu zewnętrznemu. Jak pokażemy, uzyskane tu wyniki są (przynajmniej w pierwszym rzędzie) równoważne rezultatom omówionym w głównej części wykładu.

40.1.1 Omówienie problemu

Będziemy znów badać układ fizyczny opisany zależnym od czasu równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_S(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\psi_S(t)\rangle, \qquad (40.1)$$

gdzie \hat{H}_0 nazwiemy hamiltonianem swobodnym, zaś $\hat{V}(t)$ hamiltonianem oddziaływania, albo po prostu krótko, oddziaływaniem, czy też zaburzeniem. Oba operatory zapisane są w obrazie Schrödingera, czego nie zaznaczamy oddzielnymi indeksami.

Założymy od razu, że znane nam jest rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu swobodnego

$$\hat{H}_0 | \phi_a \rangle = E_a^{(0)} | \phi_a \rangle, \tag{40.2}$$

gdzie a jest w ogólności multiindeksem, być może złożonym z kilku liczb kwantowych. Jeżeli energie $E_a^{(0)}$ są zdegenerowane, to dla różnych $a \neq a'$ może zachodzić $E_a^{(0)} = E_{a'}^{(0)}$. Stany własne $|\phi_a\rangle$ hamiltonianu \hat{H}_0 tworzą (w odpowiedniej przestrzeni Hilberta) bazę ortonormalną i zupełną, a zatem spełniają relacje

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab}, \qquad \sum_a | \phi_a \rangle \langle \phi_a | = \hat{\mathbf{1}}.$$
 (40.3)

Powyższe założenia stanowią typowy punkt wyjścia do rachunku zaburzeń.

40.1.2 Przybliżona ewolucja wektora stanu

Sformułowanie problemu, a szczególnie postać (40.1) równania Schrödingera sugeruje skorzystanie z obrazu oddziaływania, przy czym końcowe wyniki chcielibyśmy mieć w obrazie Schrödingera ponieważ jest on "łatwiejszy" do interpretacji. Formalne całkowanie równania Schrödingera przeprowadziliśmy już w rozdziale 31 gdzie wyraziliśmy stan układu w chwili późniejszej, przez stan w chwili początkowej, na który działa skomplikowany operator ewolucji przedstawiony w postaci nieskończonego szeregu (patrz równanie (31.88)). Kolejne wyrazy tego szeregu możemy potraktować jako kolejne przybliżenia ewolucji wektora opisującego stan badanego układu fizycznego. A więc wypisując jawnie człony zerowego, pierwszego i drugiego przybliżenia, możemy napisać dla przybliżenia rzędu k-tego

$$|\psi^{(k)}(t)\rangle = \mathbf{U}_{0}(t,t_{0})|\psi(t_{0})\rangle + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)\int_{t_{0}}^{t}dt_{1} \ \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) \hat{V}(t_{1}) \ \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{0})|\psi(t_{0})\rangle + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^{2}\int_{t_{0}}^{t}dt_{1} \ \int_{t_{0}}^{t_{1}}dt_{2} \ \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) \hat{V}(t_{1}) \times \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{2}) \hat{V}(t_{2}) \ \mathbf{U}_{0}(t_{2},t_{0})|\psi(t_{0})\rangle + \dots do \text{ członu } k-\text{tego włacznie,}$$

$$(40.4)$$

gdzie wszystkie wyrażenia są już brane w obrazie Schrödingera. Występujący tu operator ewolucji swobodnej jest dany wzorem

$$\mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{0}(t-t_{0})\right).$$
(40.5)

Sens fizyczny kolejnych wyrazów omawialiśmy także w rozdziale 31, nie ma więc potrzeby powtarzania tej dyskusji. Rozwiązanie równania Schrödingera zapisane w postaci nieskończonego szeregu jest ścisłe, lecz ewidentnie mało przydatne w praktyce. Powstają więc następujące pytania. Po pierwsze, kiedy można się ograniczyć do najniższego nietrywialnego przybliżenia, tj. do przybliżenia pierwszego rzędu? Przybliżenie zerowe jest trywialne, bowiem odpowiada brakowi jakiegokolwiek zaburzenia. I po drugie, w jakich sytuacjach przybliżenia takie będą przydatne?

40.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia

Rozważania ogólne

Załóżmy, że stan początkowy układu możemy opisać rozkładem

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_a C_a(t_0)|\phi_a\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_a |C_a(t_0)|^2 = 1,$$
 (40.6)

co zapewnia normowanie stanu początkowego. Następnie włączamy oddziaływanie $\hat{V}(t)$. Oczekujemy, że stan układu ulegnie zmianie i w chwili późniejszej $t > t_0$ będziemy mieć rozkład zupełnie analogiczny do (20.8), to jest

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{a} C_{a}(t) e^{-iE_{a}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} |\phi_{a}\rangle, \qquad (40.7)$$

ale z innymi amplitudami $C_a(t) \neq C_a(t_0)$. Pytamy więc, jak ewoluują amplitudy $C_a(t)$. Odpowiedź na to pytanie jest prosta, bowiem

$$\langle \phi_a | \psi(t) \rangle = C_a(t) \ e^{-iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar}.$$
 (40.8)

W tym momencie możemy wykorzystać (40.4). k-te przybliżenie dla amplitudy $C_a(t)$ powstaje, gdy w prawym składniku iloczynu skalarnego wykorzystamy k-te przybliżenie $|\psi^{(k)}(t)\rangle$, to znaczy gdy napiszemy

$$C_a^{(k)}(t) = \langle \phi_a | \psi^{(k)}(t) \rangle e^{iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar}.$$
(40.9)

Nie będziemy tu prowadzić dyskusji (bardzo złożonej) ogólnego przybliżenia k-tego rzędu. Ograniczymy się od razu do pierwszego przybliżenia

$$C_{a}^{(1)}(t) = e^{iE_{a}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} \left\{ \langle \phi_{a} \mid \mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) \mid \psi(t_{0}) \rangle + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \langle \phi_{a} \mid \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) \hat{V}(t_{1}) \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{0}) \mid \psi(t_{0}) \rangle \right\}.$$
(40.10)

Korzystając z rozkładu początkowego (40.6) otrzymujemy

$$C_{a}^{(1)}(t) = e^{iE_{a}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} \left\{ \sum_{b} \langle \phi_{a} | \mathbf{U}_{0}(t,t_{0}) | \phi_{b} \rangle C_{b}(t_{0}) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \sum_{b} \langle \phi_{a} | \mathbf{U}_{0}(t,t_{1}) \hat{V}(t_{1}) \mathbf{U}_{0}(t_{1},t_{0}) | \phi_{b} \rangle C_{b}(t_{0}) \right\}.$$
(40.11)

Zauważmy teraz, że operator ewolucji swobodnej działając na stany własne swobodnego hamiltonianu produkuje

$$\mathbf{U}_{0}(t,t_{0})|\phi_{b}\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{0}(t-t_{0})\right]|\phi_{b}\rangle$$

$$= e^{-iE_{b}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar}|\phi_{b}\rangle.$$
(40.12)

Analogicznie, z własności operatora ewolucji wynika, że

$$\langle \phi_a | \mathbf{U}_0(t, t_1) = \langle \phi_a | \mathbf{U}_0^{\dagger}(t_1, t) = (\mathbf{U}_0(t_1, t) | \phi_a \rangle)^{\dagger}$$

$$= \left[e^{-iE_a^{(0)}(t_1 - t)/\hbar} | \phi_a \rangle \right]^{\dagger} = \langle \phi_a | e^{iE_a^{(0)}(t_1 - t)/\hbar}$$

$$= e^{-iE_a^{(0)}(t - t_1)/\hbar} \langle \phi_a |$$

$$(40.13)$$

Wobec tego, równanie (40.11) możemy zapisać w postaci

$$C_{a}^{(1)}(t) = e^{iE_{a}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} \left\{ \sum_{b} e^{-iE_{b}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar} \langle \phi_{a} | \phi_{b} \rangle C_{b}(t_{0}) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \sum_{b} \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} e^{-iE_{a}^{(0)}(t-t_{1})/\hbar} \times \langle \phi_{a} | \hat{V}(t_{1}) | \phi_{b} \rangle e^{-iE_{b}^{(0)}(t_{1}-t_{0})/\hbar} C_{b}(t_{0}) \right\}.$$
(40.14)

Ortonormalność stanów własnych hamiltonianu swobodnego pozwala uprościć pierwszy składnik, a w drugim skracają się czynniki wykładnicze. W rezultacie dostajemy

$$C_{a}^{(1)}(t) = C_{a}(t_{0}) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_{0}}^{t} dt_{1} \sum_{b} e^{iE_{a}^{(0)}(t_{1}-t_{0})/\hbar} e^{iE_{b}^{(0)}(t_{1}-t_{0})/\hbar} \times \langle \phi_{a} | \hat{V}(t_{1}) | \phi_{b} \rangle C_{b}(t_{0}).$$

$$(40.15)$$

Oznaczając $\omega_{ab} = (E_a^{(0)} - E_b^{(0)})/\hbar,$ i kładąc $t_0 = 0$ zapisujemy (40.15) w postaci

$$C_{a}^{(1)}(t) = C_{a}(0) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{0}^{t} dt_{1} \sum_{b} e^{i\omega_{ab}t_{1}} \langle \phi_{a} | \hat{V}(t_{1}) | \phi_{b} \rangle C_{b}(0).$$
(40.16)

Uzyskana formuła jest (z dokładnością do oznaczeń) identyczna ze wzorem (20.20) otrzymanym zupełnie inną metodą. Dalsza interpretacja przebiega tak samo jak w głównej części wykładu.

Prawdopodobieństwo przejścia

Przyjmujemy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie $|\phi_p\rangle$ – stanie własnym hamiltonianu swobodnego (z rozkładu (40.6) mamy więc $C_b(0) = \delta_{bp}$. Wówczas z (40.16) otrzymujemy prawdopodobieństwo przejścia $|p\rangle \rightarrow |a\rangle$

$$P^{(1)}(a,t \mid p,t_0) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt_1 \ e^{i\omega_{ap}t_1} \left\langle \phi_a \mid \hat{V}(t_1) \mid \phi_p \right\rangle \right|^2$$
(40.17)

pod wpływem zaburzenia $\hat{V}(t)$. Z wyrażenia tego widzimy, że o ile tylko nie znikają elementy macierzowe $\langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_p \rangle$, to w chwilach późniejszych układ może znaleźć w stanie innym niż początkowy.

Oczywiście formuła ta jest w pełni zgodna ze wzorem (20.22). Przybliżenie jakiego tu dokonaliśmy, polega na obcięciu nieskończonego szeregu. Jest więc ono równoważne metodom przedstawionym w głównej części wykładu. Dalsza dyskusja przebiega więc tak samo i nie ma już potrzeby jej powtarzać.

40.2 Atom wodoru w zmiennym polu elektrycznym

40.2.1 Wprowadzenie

Rozpatrzymy następującą sytuację fizyczną. Atom wodoru jest umieszczony pomiędzy okładkami kondensatora. Pole elektryczne wewnątrz kondensatora jest zmienne w czasie

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right). \tag{40.18}$$

Zależność pola od czasu jest typu gaussowskiego. Pole jest znacząco różne od zera w przedziale czasu rzędu kilku czasów charakterystycznych τ . Pole (40.18) jest więc niezłym modelem dość realistycznej sytuacji fizycznej. Atom wodoru (w stanie podstawowym) wprowadzono do kondensatora w odległej przeszłości, w chwili $t_0 \ll -\tau$, a więc dawno przedtem nim pole $\vec{\mathcal{E}}(t)$ miało jakąkolwiek istotną wartość. Następnie, wraz z upływem czasu, atom poddany był oddziaływaniu pola. Jego stan mógł więc ulec zmianie. Celem naszym jest zbadanie jakie jest prawdopodobień-stwo znalezienia atomu (w dalekiej przyszłości, dla $t \gg \tau$) w stanie innym niż podstawowy.

Swobodny atom wodoru pełni oczywiście rolę układu niezaburzonego. Jego stany własne energii są nam dobrze znane. Są to funkcje falowe

$$\psi_{nlmm_s}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}, \qquad (40.19)$$

odpowiadające energiom niezaburzonym

$$E_n^{(0)} = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{\beta}{2a_0}, \qquad (40.20)$$

gdzie $\beta = q^2/4\pi\varepsilon_0$, zaś $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$. Energie $E_n^{(0)}$ są $2n^2$ -krotnie zdegenerowane.

Atom wodoru znajdujący się w kondensatorze oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym $\vec{\mathcal{E}}(t)$. Oddziaływanie to opiszemy zakładając, że atom zachowuje się jak dipol elektryczny $\vec{\mathbf{d}}$ umieszczony w środku masy atomu. Energia oddziaływania dipola atomowego z polem w kondensatorze wyraża się wzorem znanym z elektrodynamiki klasycznej

$$V(t) = -\vec{\mathbf{d}} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t). \tag{40.21}$$

Moment dipolowy atomu wynosi $\vec{\mathbf{d}} = q\vec{\mathbf{r}}$, zatem wybierając oś z układu współrzędnych prostopadle do okładek kondensatora (wzdłuż linii sił pola) możemy napisać

$$V(t) = -qr\cos\theta \mathcal{E}_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right), \qquad (40.22)$$

gdzie θ jest kątem (we współrzędnych sferycznych) pomiędzy osią z (polem elektrycznym) a wektorem $\vec{\mathbf{r}}$. Energię V(t) daną powyżej utożsamimy z hamiltonianem oddziaływania (zaburzenia).

40.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia – obliczenia

Interesuje nas prawdopodobieństwo znalezienia atomu wodoru w stanie innym niż początkowy (podstawowy) w chwili $t \gg \tau$. Oczywistym narzędziem jest rachunek zaburzeń zależny od czasu. Kwestię jego stosowalności przedyskutujemy później. Zaburzenie (40.22) nie jest harmoniczne, więc musimy odwołać się do ogólnej formuły (20.22), w której trzeba dostosować notację do aktualnie badanego przypadku. Stanem początkowym $|p\rangle$ jest tutaj stan podstawowy $|n = 1, l = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2} \rangle$ atomu wodoru. Stanem końcowym będzie $|n \neq 1, l, m, m'_s \rangle$ z (przynajmniej na razie) nieokreślonymi liczbami kwantowymi. Wobec tego z (20.22)

$$P^{(1)}(n \neq 1, l, m, m'_{ms}; t|1, 0, 0, m_s; t_0) = = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt_1 \ e^{i\omega_n t_1} \left\langle n \neq 1, l, m, m'_s \, | \, V(t) \, | \, 1, 0, 0, m_s \right\rangle \right|^2,$$
(40.23)

gdzie częstość ω_n to różnica energii

$$\omega_n = \frac{E_{n\neq 1}^{(0)} - E_1^{(0)}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \left(-\frac{E_I}{n^2} + E_I \right) = \frac{E_I}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$
(40.24)

Oczywiście V(t) występujące w (40.23) to hamiltonian (40.22).

Przede wszystkim zauważmy, że oddziaływanie w żaden sposób nie zależy od spinu. Stany spinowe są ortonormalne, więc prawdopodobieństwo przejścia będzie diagonalne w liczbach spinowych. Innymi słowy, stan spinowy elektronu nie ulegnie zmianom i w dalszych rozważaniach spin po prostu pominiemy.

Pole elektryczne w chwili początkowej $t_0 \ll -\tau$ było praktycznie równe zeru. Podobnie w chwili zakończenia eksperymentu ($t \gg \tau$) mamy $\vec{\mathcal{E}} \approx 0$. Wobec tego nie popełnimy istotnego błędu (a ułatwiamy sobie obliczenia) przesuwając granice całki po czasie do $\pm \infty$.

W świetle tych uwag (podstawiając oddziaływanie (40.22) możemy zapisać prawdopodobieństwo przejścia w postaci

$$P^{(1)}(n \neq 1, l, m | 1, 0, 0) = \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp\left(i\omega_n t_1 - \frac{t_1^2}{\tau^2}\right) \times \langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle \right|^2,$$
(40.25)

gdzie wszystkie stałe wyciągnęliśmy przed znak modułu. Obliczenie tego prawdopodobieństwa sprowadza się do obliczenia całki czasowej i niezależnego od czasu elementu macierzowego pomiędzy niezaburzonymi stanami atomowymi.

Całka czasowa

Korzystamy z formuły znanej z tablic całek oznaczonych

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ e^{-px^2 + qx} = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \ \exp\left(\frac{q^2}{4p}\right). \tag{40.26}$$

Dopasowując notację, łatwo otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \, \exp\left(i\omega_n t_1 - \frac{t_1^2}{\tau^2}\right) = \sqrt{\pi\tau^2} \, \exp\left(-\frac{1}{4}\omega_n^2\tau^2\right). \tag{40.27}$$

Tym samym, poszukiwane prawdopodobieństwo przejścia dane jest wzorem

$$P^{(1)}(n \neq 1, l, m | 1, 0, 0) =$$

$$= \pi \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2 \tau^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{1}{4}\omega_n^2 \tau^2\right)$$

$$\times |\langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle|^2.$$
(40.28)

i do obliczenia pozostaje tylko element macierzowy.

Element macierzowy $\langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle$

Wykorzystując funkcje falowe atomu wodoru, obliczmy element macierzowy w reprezentacji położeniowej

$$M_{lm}^{(n\neq1)} = \langle n\neq1, l, m | r \cos\theta | 1, 0, 0 \rangle$$

= $\int d\vec{\mathbf{r}} \ \psi_{n\neq1,lm}^{*}(\vec{\mathbf{r}}) \ r \cos\theta \ \psi_{100}(\vec{\mathbf{r}})$
= $\int d\Omega \ Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi) \ \cos\theta \ Y_{00}(\theta,\varphi)$
 $\times \int_{0}^{\infty} dr \ r^{3}R_{n\neq1,l}(r) \ R_{10}(r).$ (40.29)

Faktoryzacja całek wynika oczywiście z postaci funkcji falowych. Najpierw rozważmy całkę kątową. Czynnik $\cos \theta Y_{00}$ możemy wyrazić za pomocą ogólnej formuły (13.71), ale też (co jest równoważne, lecz prostsze) wystarczy zauważyć, że (patrz wzory (13.68) i (13.69b))

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \qquad Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \qquad (40.30)$$

skąd wynika, że

$$\cos\theta Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{10}(\theta,\varphi).$$
(40.31)

Dzięki temu całka kątowa w (40.29) redukuje się do

$$\int d\Omega \ Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \ \cos\theta \ Y_{00}(\theta,\varphi) =$$
$$= \sqrt{\frac{1}{3}} \int d\Omega \ Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \ Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{3}} \ \delta_{l1} \ \delta_{m0},$$
(40.32)

na mocy ortonormalności harmonik sferycznych. Element macierzowy (40.290 wyraża się więc jako

$$M_{lm}^{(n\neq1)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \,\delta_{l1} \,\delta_{m0} I_{n\neq1}, \tag{40.33}$$

gdzie $I_{n\neq 1}$ jest całką radialną

$$I_{n\neq 1} = \int_0^\infty dr \ r^3 R_{n\neq 1,l}(r) \ R_{10}(r). \tag{40.34}$$

Zanim omówimy tę całkę, zwróćmy uwagę, że całka kątowa (40.32) określiła regułę wyboru, która mówi, że ze stanu podstawowego |n = 1, l = 0, m = 0 możliwe (tj. mające różne od zera prawdopodobieństwo) są jedynie przejścia do stanów, w których l = 1, m = 0. Gdybyśmy dopuścili bardziej ogólny (dowolny) stan początkowy, wówczas reguła rekurencyjna (13.71) dla harmonik sferycznych dałaby ogólniejszą regułę wyboru

$$\Delta l = \pm 1, \qquad \Delta m = 0. \tag{40.35}$$

Reguła ta oznacza, że pod wpływem pola elektrycznego w kondensatorze mogą zachodzić wyłącznie przejścia $|n, l, m\rangle \rightarrow |n', l' = l \pm 1, m' = m\rangle$.

Całka radialna

Wracamy do obliczeń całki radialnej (40.34). Na podstawie wzorów (15.95)
i (15.97) (przy ${\cal Z}=1)$ mamy

$$I_{n\neq1} = \int_{0}^{\infty} dr \ r^{3} \left(\frac{2}{na_{0}}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \left(\frac{2r}{na_{0}}\right) \exp\left(-\frac{r}{na_{0}}\right) \\ \times L_{n-2}^{(3)} \left(\frac{2r}{na_{0}}\right) \ 2 \left(\frac{1}{a_{0}}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_{0}}\right) \\ = \frac{2^{7/2}}{a_{0}^{3} n^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \\ \times \int_{0}^{\infty} dr \ \frac{r^{4}}{na_{0}} \exp\left[-\frac{r}{a_{0}}\left(1+\frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)} \left(\frac{2r}{na_{0}}\right).$$
(40.36)

Zamieniamy zmienną całkowania $x = 2r/na_0$

$$I_{n\neq 1} = \frac{2^{7/2}}{a_0^3 n^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \\ \times \int_0^\infty dx \, \frac{(na_0)^4}{2^5} \, x^4 \, \exp\left[-\frac{nx}{2} \left(1+\frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)}(x) \,. \tag{40.37}$$

Po uproszczeniu otrzymujemy

$$I_{n\neq 1} = \frac{a_0 n^{5/2}}{2^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \times \int_0^\infty dx \ x^4 \ \exp\left[-\frac{nx}{2}\left(1+\frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)}(x) \,.$$
(40.38)

Obliczenie tej całki dla dowolnego $n \ge 2$ jest trudne (choć w zasadzie możliwe). Ograniczymy się do szczegółowego zbadania przypadku n = 2, a więc do przejść ze stanu podstawowego do pierwszego stanu wzbudzonego.

Całka radialna dla n = 2

Gdy n = 2, to wtedy stowarzyszony wielomian Laguerre'a jest szczególnie prosty $L_0^{(3)}(x) \equiv 1$. Potrzebna nam całka redukuje się do

$$\int_0^\infty dx \ x^4 \ \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \ = \ \frac{4!}{(3/2)^5} \ = \ \frac{2^8}{3^5}.$$
(40.39)

Podstawiając ten rezultat do wyrażenia (40.38), porządkujemy współczynniki i dostajemy

$$I_{n=2} = \frac{a_0 2^{5/2}}{2^{3/2}} \sqrt{\frac{0!}{4 \cdot 3!}} \cdot \frac{2^8}{3^5} = a_0 \frac{2^{15/2}}{3^{9/2}}.$$
(40.40)

Element macierzowy (40.33), dla n = 2 ma więc postać

$$M_{lm}^{(n=2)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \,\delta_{l1}\delta_{m0} \cdot a_0 \,\frac{2^{15/2}}{3^{9/2}} = a_0 \,\delta_{l1} \,\delta_{m0} \,\frac{2^{15/2}}{3^5}. \tag{40.41}$$

40.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia $|1, 0, 0\rangle \rightarrow |2, l, m\rangle$

Obliczony element macierzowy (40.41) podstawiamy do wyrażenia (40.28) otrzymując prawdopodobieństwo przejścia ze stanu podstawowego do pierwszego stanu wzbudzonego

$$P^{(1)}(2,l,m|1,0,0) = \pi \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2 \tau^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{1}{4}\omega_2^2 \tau^2\right) a_0 \,\delta_{l1} \,\delta_{m0} \,\frac{2^{15/2}}{3^5},\tag{40.42}$$

gdzie, zgodnie z (40.24)

$$\omega_2 = \frac{E_I}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = \frac{3E_I}{4\hbar} = \frac{3\beta}{8\hbar a_0}. \tag{40.43}$$

Wynik (40.42) jest słuszny w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń. W zasadzie moglibyśmy próbować obliczyć całkę (40.38) dla dowolnego $n \ge 2$, lecz poprzestaniemy na uzyskanym rezultacie. Pozostaje nam jednak przedyskutować problem stosowalności rachunku zaburzeń.

40.2.4 Stosowalność rachunku zaburzeń

W rozdziale 20 stwierdziliśmy, że kryterium stosowalności rachunku zaburzeń jest "małość" zaburzenia. Sprowadza się to do warunku (20.67), to jest do

$$|\langle m | W | p \rangle| \ll \hbar |\omega_{mp}|, \tag{40.44}$$

gdzie (w naszym przypadku) musimy podstawić $\omega_{mp} = \omega_2 = 3E_I/4\hbar$, oraz

$$|\langle m | W | p \rangle| \rightarrow |\langle 2, l, m | -q \mathcal{E}_0 r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle| = q \mathcal{E}_0 |M_{lm}^{(2)}|, \qquad (40.45)$$

bowiem gaussowski czynnik wykładniczy w zaburzeniu (40.22) jest ograniczony przez 1. A zatem w omawianej sytuacji (atom wodoru w kondensatorze) warunek stosowalności ma postać

$$q\mathcal{E}_0|M_{lm}^{(2)}| \ll \frac{3}{4}E_I. \tag{40.46}$$

Podstawiamy $E_I = \beta/2a_0$ oraz element macierzowy $M_{lm}^{(2)}$ i dostajemy

$$\frac{2^{15/2}}{3^5} q \mathcal{E}_0 a_0 \ll \frac{3\beta}{8a_0}. \tag{40.47}$$

Porządkując czynniki liczbowe (potrzebujemy oszacowania, a nie dokładnych wartości) otrzymujemy warunek

$$q\mathcal{E}_0 \ll \frac{\beta}{2a_0^2} \implies \mathcal{E}_0 \ll \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q}{2a_0^2}$$
 (40.48)

na amplitudę natężenia pola elektrycznego w kondensatorze pozwalająca na zastosowanie rachunku zaburzeń. Oszacowanie to jest identyczne z warunkiem (21.103) otrzymanym w dyskusji stosowalności rachunku zaburzeń do opisu oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną. Biorąc obliczone tam wartości stwierdzamy, że pole w kondensatorze powinno spełniać

$$\mathcal{E}_0 \ll 3 \cdot 10^{11} \left(\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}\right). \tag{40.49}$$

Jeżeli okładki kondensatora są oddalone
od=1mm, to warunek (40.49) odpowiada napięci
u $U_0=\mathcal{E}_0 d$ spełniającemu

$$U_0 \ll 3 \cdot 10^8 \,\mathrm{V},$$
 (40.50)

a to jest napięcie ogromne. Rachunek zaburzeń jest więc z pewnością stosowalny.

40.3 Przybliżenie sekularne

40.3.1 Uwagi wstępne

Zależny od czasu rachunek zaburzeń (pierwszego rzędu) jest stosowalny dla krótkich czasów

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W_c | p \rangle|}.$$
(40.51)

gdzie W_c szacuje amplitudę zaburzenia (patrz wzór (20.65) i jego dyskusja). Oznacza to, że zaburzenie powinno być małe. W przeciwnym wypadku (tzn. gdy $|\langle m | W_c | p \rangle|$ duże) stosowalność rachunku zaburzeń jest ograniczona do bardzo krótkich czasów. Jeśli więc chcemy badać zachowanie układów fizycznych dla czasów długich to na ogól potrzebujemy innych niż rachunek zaburzeń metod obliczeniowych. Przedstawimy tu zasadnicze idee tzw. przybliżenia sekularnego stosowalnego dla długich czasów, a więc nie wymagających "słabości" oddziaływania.

Punkt wyjścia naszych rozważań jest podobny jak w przypadku rachunku zaburzeń. Niech H_0 oznacza hamiltonian pewnego układu fizycznego. Przyjmujemy, że znamy rozwiązanie zagadnienia własnego $H_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$, a stany $|n\rangle$ tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni stanów. Układ ten jest następnie zaburzony zewnętrznym oddziaływaniem V(t). Stany układu muszą więc spełniać równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle, \qquad (40.52)$$

przy pewnym warunku początkowym $|\,\psi(t=t_0\,\rangle=|\,\psi_0\,\rangle.$ Szukamy rozwiązania tego równania w postaci

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n} |n\rangle C_{n}(t) e^{-iE_{n}^{(0)}(t-t_{0})/\hbar},$$
(40.53)

W rozdziale 20 pokazaliśmy, że równanie Schrödingera (40.52) jest równoważne układowi równań dla amplitud $C_n(t)$

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t), \qquad (40.54)$$

przy warunku początkowym $C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle$. Układ ten jest na ogól bardzo trudny, lub wręcz niemożliwy, do rozwiązania. Rachunek zaburzeń był jedną z przybliżonych metod jego badania, a teraz omówimy inną.

40.3.2 Stany istotne w okolicach rezonansu

Metoda, którą będziemy omawiać, bazuje na założeniu, że oddziaływanie ma silnie rezonansowy charakter. Aby to dobrze określić, rozważymy zaburzenie postaci cosinusoidalnej

$$V(t) = \frac{W}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right).$$
(40.55)

Przyjmiemy następnie, że częstość zaburzenia jest bardzo bliska jednej z częstości własnych badanego układu fizycznego, to jest

$$\omega \approx |\omega_{kp}| = \left| \frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} \right|.$$
(40.56)

Mówimy, że oddziaływanie jest bliskie rezonansowi z przejściem $|p\rangle \leftrightarrow |k\rangle$. Zakładamy ponadto, że wszystkie inne częstości własne układu $|\omega_{mn}|$ (przy czym $m, n \neq k, p$) są znacząco różne od częstości ω charakteryzującej zaburzenie.

Założymy dalej, że w chwili początkowej t_0 układ znajdował się (z prawdopodobieństwem 1) w stanie $|p\rangle$. A zatem dla układu równań (40.54) przyjmujemy warunek początkowy

$$C_m(t_0) = \delta_{mp}. \tag{40.57}$$

ponieważ zaburzenie ma częstość spełniającą (40.56) więc na podstawie rachunku zaburzeń spodziewamy się, że jedynie prawdopodobieństwa przejść $|p\rangle \leftrightarrow |k\rangle$ będą znaczące, podczas gdy inne przejścia (choć nie zabronione) mają znikomo małe prawdopodobieństwa. Wniosek ten oczywiście przenosi się na amplitudy prawdopodobieństwa

$$C_p(t), C_k(t) -$$
znaczące;
 $C_m(t), (m, n \neq k, p) -$ bardzo małe. (40.58)

W związku z tym możemy przeanalizować układ równań (40.54), wyodrębniając w nim równania i składniki dotyczące amplitud znaczących i znikomych.

• Równanie dla m = p.

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) = \langle p | V(t) | p \rangle C_p(t)$$

+ $\langle p | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{pk}(t-t_0)} C_k(t)$
+ $\sum_{n \neq p,k} \langle p | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{pn}(t-t_0)} C_n(t).$ (40.59)

• Równanie dla m = k.

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = \langle k | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{kp}(t-t_0)} C_p(t) + \langle k | V(t) | k \rangle C_k(t) + \sum_{\substack{n \neq p, k}} \langle k | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{kn}(t-t_0)} C_n(t).$$
(40.60)

• Równania dla pozostałych $m, (m \neq p, k)$.

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \langle m | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{mp}(t-t_0)} C_p(t) + \langle m | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{mk}(t-t_0)} C_k(t) + \sum_{n \neq p,k} \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t).$$
(40.61)

Równania (40.59)–(40.61) są nadal ścisłe, nie zrobiliśmy niczego poza ich przegrupowaniem.

513

40.3.3 Zaniedbanie stanów nierezonansowych

Poczynimy teraz następujące przybliżenie. Układ znajdował się początkowo w stanie $|p\rangle$. Prawdopodobieństwa przejść $|p\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ są (dla $m \neq p, k$) znikomo małe. A zatem amplitudy prawdopodobieństwa $C_m(t)$ znalezienia układu w stanie $|m\rangle$ są praktycznie niezmienione

$$C_m(t) \approx C_m(t_0) = 0, \qquad \text{dla} \ m \neq p, k.$$
 (40.62)

W skutek tego przybliżenia, w równaniach (40.59)–(40.61) znikną wyrazy zawierające sumy. W rezultacie mamy przybliżony układ równań

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{p}(t) = \langle p | V(t) | p \rangle C_{p}(t)$$

$$+ \langle p | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{pk}(t-t_{0})} C_{k}(t), \qquad (40.63a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{k}(t), = \langle k | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{kp}(t-t_{0})} C_{p}(t)$$

$$+ \langle k | V(t) | k \rangle C_{k}(t), \qquad (40.63b)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{m}(t) = \langle m | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{mp}(t-t_{0})} C_{p}(t)$$

$$i\hbar \frac{a}{dt} C_m(t) = \langle m | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{mp}(t-t_0)} C_p(t) + \langle m | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{mk}(t-t_0)} C_k(t).$$
(40.63c)

Układ ten nadal zawiera nieskończenie wiele równań (numer m przebiega wszystkie stany własne H_0 za wyjątkiem p i k). Tym niemniej spodziewamy się, że tę trudność można jakoś obejść, bo amplitudy $C_m(t)$ powinny być bardzo (zaniedbywalnie) małe. Stwierdzamy, że mamy niewątpliwe uproszczenia, bowiem dwa pierwsze równania zawierają jedynie dwie amplitudy dotyczące stanów bliskich rezonansowi. Ceną za te uproszczenia jest jednak przybliżony charakter równań (40.63).

40.3.4 Zaniedbanie składników szybko oscylujących

Do równań (40.63) podstawimy teraz oddziaływanie (40.55) i dla prostoty położymy $t_0 = 0$. Dostajemy więc

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) = \frac{1}{2} W_{pp} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) C_p(t) + \frac{1}{2} W_{pk} \left(e^{i(\omega + \omega_{pk})t} + e^{-i(\omega - \omega_{pk})t} \right) C_k(t)$$
(40.64a)

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = \frac{1}{2} W_{kp} \left(e^{i(\omega + \omega_{kp})t} + e^{-i(\omega - \omega_{kp})t} \right) C_p(t) + \frac{1}{2} W_{kk} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) C_k(t)$$
(40.64b)

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{2} W_{mp} \left(e^{i(\omega + \omega_{mp})t} + e^{-i(\omega - \omega_{mp})t} \right) C_p(t) + \frac{1}{2} W_{mk} \left(e^{i(\omega + \omega_{mk})t} + e^{-i(\omega - \omega_{mk})t} \right) C_k(t),$$
(40.64c)

gdzie oznaczyliśmy element macierzowy $W_{ab} = \langle a | W | b \rangle$. Dla ustalenia uwagi przyjmijmy

 $|p\rangle$ – stan o niższej energii,

 $|k\rangle - \text{stan o wyższej energii},$ (40.65)

zatem możemy wprowadzić oznaczenie

$$\omega_0 = \omega_{kp} = -\omega_{pk} = \frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0.$$
(40.66)

1

Ustalenie to ma charakter pomocniczy a nie zasadniczy. Zaburzenie ma (przypominamy) częstość bliską rezonansowi, to jest $\omega \approx \omega_0$.

Czynniki wykładnicze typu $e^{i\Omega t}$ występujące w równaniach układu (40.64) oscylują wraz z upływem czasu. Wyrazy zawierające bliskie zeru częstości

- $\omega \omega_{kp} = \omega \omega_0$ (pierwsze równanie, trzeci składnik),
- $\omega + \omega_{pk} = \omega \omega_0$ (drugie równanie, drugi składnik),

oscylują stosunkowo wolno (rezonansowy charakter zaburzenia V(t)). Pozostałe czynniki wykładnicze zależą od względnie dużych częstości i oscylują szybko. Jeżeli czas t jest dostatecznie długi, to szybko oscylujące człony uśrednią się do zera. Ograniczając się do czasów większych niż odwrotności istotnie różnych od zera częstości, możemy zaniedbać szybko oscylujące człony. W ten sposób układ równań (40.64) przybliżymy równaniami

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) = \frac{1}{2} W_{pk} e^{i(\omega - \omega_0)t} C_k(t)$$
 (40.67a)

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = \frac{1}{2} W_{kp} e^{-i(\omega - \omega_0)t} C_p(t)$$
 (40.67b)

$$i\hbar \frac{a}{dt} C_m(t) = 0. \tag{40.67c}$$

Zwróćmy uwagę, że tutaj czas t nie ma ograniczenia z góry (por. (20.66) w rachunku zaburzeń), może być dowolnie duży. Oczywiście trzecie równanie powyższego układu ma trywialne rozwiązanie $C_m(t) = 0$ dla ($m \neq p, k$), zgodne z przyjętym założeniem (40.62).

Równania (40.67) stanowią efekt przybliżenia sekularnego. Polega ono na:

- wybraniu stanów istotnych w danym problemie (będących praktycznie w rezonansie z zaburzeniem);
- zaniedbaniu składników (tzw. niesekularnych) zawierających czynniki, które szybko oscylują w czasie.

Do dalszej dyskusji pozostaje więc układ pierwszych dwóch równań (40.67), w których oznaczamy

$$A = \frac{W_{kp}}{2\hbar} = \frac{\langle k | W | p \rangle}{2\hbar}, \qquad \Delta = \omega - \omega_0.$$
(40.68)

Mamy więc układ równań postaci

$$\frac{d}{dt} C_p(t) = -iA e^{i\Delta t} C_k(t)$$

$$\frac{d}{dt} C_k(t) = -iA^* e^{-i\Delta t} C_p(t).$$
(40.69)

Układ ten można rozwiązywać na różne sposoby. Najpierw jednak wprowadzimy amplitudy pomocnicze

$$C_p(t) = e^{i\Delta t/2} b_p(t), \qquad C_k(t) = e^{-i\Delta t/2} b_k(t).$$
 (40.70)

Podstawiając je do równań (40.69) wykonujemy niezbędne różniczkowania i zauważamy, że czynniki wykładnicze $e^{\pm i\Delta t/2}$ skrócą się. W rezultacie dostaniemy układ równań dla amplitud pomocniczych

$$\frac{d}{dt} b_p(t) = -\frac{i\Delta}{2} b_p(t) + iA b_k(t),
\frac{d}{dt} b_k(t) = -iA^* b_p(t) + \frac{i\Delta}{2} b_k(t),$$
(40.71)

który można zapisać w postaci macierzowej

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} b_p(t) \\ b_k(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}i\Delta & -iA \\ -iA^* & \frac{1}{2}i\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_p(t) \\ b_k(t) \end{pmatrix}.$$
(40.72)

Otrzymany układ równań jest praktycznie identyczny z równaniami (36.76) otrzymanymi przy badaniu spinu $\frac{1}{2}$ w zmiennym polu magnetycznym. W zasadzie więc moglibyśmy, dopasowując oznaczenia, od razu wykorzystać rozwiązania (36.85). Pouczające jest jednak zastosowanie innej, równoważnej metody rachunkowej.

40.3.5 Rozwiązanie równań

W rozdziale 36) rozwiązywaliśmy układ równań różniczkowych pierwszego rzędu o stałych współczynnikach (a więc taki jak równania (40.72)) metodą macierzową. Tutaj naszkicujemy całkiem inny sposób rozwiązania. Weźmy pierwsze z równań układu (40.71) i zróżniczkujmy je względem czasu.

$$\frac{d^2b_p}{dt} = -\frac{i\Delta}{2}\frac{db_p}{dt} + iA\frac{db_k}{dt}.$$
(40.73)

Za pomocą drugiego równania układu (40.71) eliminujemy pochodną czasową amplitudy b_k . Otrzymujemy

$$\frac{d^2 b_p}{dt} = -\frac{1}{2} i\Delta \frac{d b_p}{dt} + \frac{1}{2} A\Delta b_k - |A|^2 b_p.$$
(40.74)

Z pierwszego równania układu obliczamy amplitudę b_k

$$b_k = \frac{i}{A} \frac{d b_p}{dt} - \frac{\Delta}{2A} b_p. \tag{40.75}$$

Możemy więc wyeliminować z równania (40.74) amplitud
ę b_k otrzymując równanie tylko dla amplitud
y b_p

$$\frac{d^{2}b_{p}}{dt} = -\frac{1}{2}i\Delta \frac{db_{p}}{dt} + \frac{1}{2}A\Delta \left(\frac{i}{A} \frac{db_{p}}{dt} - \frac{\Delta}{2A}b_{p}\right) - |A|^{2}b_{p} \\
= -(|A|^{2} + \frac{1}{4}\Delta^{2})b_{p}.$$
(40.76)

Układ dwóch równań pierwszego rzędu sprowadziliśmy do jednego równania rzędu drugiego. Uzyskane równanie dla amplitudy b_p jest równaniem typu oscylatora harmonicznego, więc ma rozwiązanie postaci

$$b_p(t) = a \sin(\chi t) + b \cos(\chi t), \qquad \chi = \sqrt{|A|^2 + \frac{1}{4}\Delta^2},$$
(40.77)

zaś liczby a i b trzeba wyznaczyć na podstawie warunków początkowych. Zanim to zrobimy, obliczmy, z równania (40.75) drugą amplitudę

$$b_{k}(t) = \frac{i}{A} \left(a\chi \cos(\chi t) - b\chi \sin(\chi t) \right) - \frac{\Delta}{2A} \left(a\sin(\chi t) + b\cos(\chi t) \right) = \left(\frac{ia\chi}{A} - \frac{b\Delta}{2A} \right) \cos(\chi t) - \left(\frac{ib\chi}{A} + \frac{a\Delta}{2A} \right) \sin(\chi t)$$
(40.78)

Warunki początkowe dla amplitud pomocniczych wynikają z relacji (40.70) oraz (40.57). Stosując je do powyższych rezultatów, dostajemy parę równań

$$b_p(0) = 1 = b$$

$$b_k(0) = 0 = \frac{1}{A} (ia\chi - \frac{1}{2}b\Delta).$$
(40.79)

Rozwiązanie względem a i b jest trywialne

$$b = 1, \qquad a = -\frac{i\Delta}{2\chi}.$$
(40.80)

Podstawiając wyliczone stałe do rozwiązań (40.77) i (40.78) dostajemy

$$b_{p}(t) = \cos(\chi t) - \left(\frac{i\Delta}{2\chi}\right)\sin(\chi t)$$

$$b_{k}(t) = \frac{1}{A}\left(\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}\Delta\right)\cos(\chi t) - \frac{1}{A}\left(i\chi - \frac{i\Delta^{2}}{4\chi}\right)\sin(\chi t)$$

$$= -\frac{i|A|^{2}}{A\chi}\sin(\chi t),$$
(40.81)

gdzie w ostatniej linii wykorzystaliśmy definicję parametru χ .

Wracając (zgodnie z (40.70)) do pierwotnych amplitud prawdopodobieństwa, podsumowujemy nasze rozwiązanie, pisząc

$$C_{p}(t) = e^{i\Delta t/2} \left[\cos(\chi t) - \left(\frac{i\Delta}{2\chi}\right) \sin(\chi t) \right]$$

$$C_{k}(t) = -\frac{i|A|^{2}}{A\chi} e^{-i\Delta t/2} \sin(\chi t),$$
(40.82)

gdzie χ jest określone w (40.77), zaś A oraz Δ w (40.68). Jak już wspominaliśmy rozwiązywany tu układ (40.72) jest w pełni analogiczny do równań (36.76). Uzyskane tu rozwiązania (40.82) są (po dopasowaniu oznaczeń i warunków początkowych) zgodne z rozwiązaniami (36.85). Zgodność tą jeszcze lepiej widać gdy obliczymy odpowiednie prawdopodobieństwa. Nasz układ początkowo znajdował się w stanie $|p\rangle$. Zatem $|C_k(t)|^2$ odpowiada prawdopodobieństwu przejścia $|p\rangle \rightarrow |k\rangle$ i wynosi

$$P_{p \to k}(t) = \frac{|A|^2}{\chi^2} \sin^2(\chi t).$$
(40.83)

Natomiast $|C_p(t)|^2$ jest prawdopodobieństwem tego, że układ pozostanie w stanie $|p\rangle$

$$P_{pp}(t) = \cos^{2}(\chi t) + \frac{\Delta^{2}}{4\chi^{2}} \sin(\chi t).$$
(40.84)

Prawdopodobieństwa te ewidentnie sumują się do jedynki. Ich postać jest formalnie identyczna (z dokładnością do oznaczeń) z prawdopodobieństwami (36.100) opisującymi oscylacje Rabiego spinu $\frac{1}{2}$ w zmiennym polu magnetycznym. Wobec tej zbieżności formalnego kształtu rozwiązań stwierdzamy, że i tutaj b.edziemy mieć do czynienia z oscylacjami Rabiego. Dyskusja wyników oczywiście przebiega dalej tak samo, mimo, że w aktualnej sytuacji nie ustaliliśmy fizycznego charakteru układu niezaburzonego, ani też nie określiliśmy fizycznego sensu zaburzenia. Widzimy jednak jak przydatne może być przybliżenie sekularne. Oscylacje Rabiego mogą trwać dowolnie długo, a nie mamy tu żadnego ograniczenia (z góry) na czas trwania efektu.

Część III DODATKI MATEMATYCZNE

Dodatek A

Konfluentna funkcja hipergeometryczna

Równanie różniczkowe względem funkcji u(z)o ogólnej postaci

$$z \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + (c-z) \frac{du(z)}{dz} - au(z) = 0,$$
(A.1)

gdzie z zmienna (w ogólności zespolona), zaś a i c to ustalone parametry, nazywamy konfluentnym równaniem hipergeometrycznym. Ma ono ogólne rozwiązanie składające się z dwóch liniowo niezależnych składników, tak jak to powinno być dla równania różniczkowego drugiego rzędu. Rozwiązanie takie zapisujemy jako

$$u(z) = C_{1}F_{1}(a,c,z) + Dz^{1-c} {}_{1}F_{1}(a-c+1,2-c,z),$$
(A.2)

gdzie C i D są stałymi dowolnymi, które trzeba określić na podstawie innych warunków (normowanie, warunki brzegowe).

Funkcją $_1F_1(a, c, z)$ nazywana jest konfluentną funkcją hipergeometryczną. Określona jest ona poprzez rozwinięcie w szereg

$${}_{1}F_{1}(a,c,z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_{k}}{(c)_{k}} \frac{z^{k}}{k!} = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(c+k)} \frac{z^{k}}{k!}.$$
 (A.3)

W zapisie szeregów (A.3) posłużyliśmy się tak zwanym symbolem Pochhammera

$$(a)_0 = 1, \quad (a)_1 = a, \quad (a)_k = a(a+1)(a+2)\cdots(a+k-1).$$
 (A.4)

Nietrudno wykazać (przez indukcję), że

$$(a)_k = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)},\tag{A.5}$$

skąd też bierze się drugie rozwinięcie w szereg (A.3). Dla poglądowości zapisu wypiszmy szereg jawnie

$${}_{1}F_{1}(a,c,z) = 1 + \frac{a}{c} \cdot \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \cdot \frac{z^{2}}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \cdot \frac{z^{3}}{3!} + \cdots + \frac{a(a+1)\cdots(a+k-1)}{c(c+1)\cdots(c+k-1)} \cdot \frac{z^{k}}{k!} + \cdots$$
(A.6)

Z rozwinięć (A.3) lub (A.6) widać, że parametr c funkcji ${}_{1}F_{1}(a, c, z)$ nie może być zerem lub ujemną liczbą całkowitą: ($c \neq -n$, n = 0, 1, 2, ...) (dzielenie przez zero jest zabronione). Wobec tego w rozwiązaniach (A.2) równania (A.1) parametry c oraz 2 - c nie mogą być zerami lub całkowitymi liczbami ujemnymi. Oznacza to, że w równaniu (A.1) parametr c nie może być liczbą całkowitą.

Gdy jednak c = -n, wówczas nadal można szukać rozwiązania równania (A.1) w postaci konfluentnych funkcji hipergemetrycznych, jednakże wtedy trzeba dokonać następującego przejścia granicznego

$$\lim_{c \to -n} \frac{{}_{1}F_{1}(a,c,z)}{\Gamma(c)} = \frac{\Gamma(a+n+1)}{\Gamma(a)} \frac{z^{n+1}}{(n+1)!} {}_{1}F_{1}(a+n+1,n+2,z).$$
(A.7)

W naszych zastosowaniach (oscylator harmoniczny) na szczęście tego typu komplikacja nie występuje.

W zastosowaniach kwantowo-mechanicznych istotne jest asymptotyczne zachowanie funkcji (aby rozwiązania równania Schrödingera były całkowalne w kwadracie). Konfluentna funkcja hipergemetryczna ma następujące zachowanie asymptotyczne. Dla argumentów o bardzo małym module

dla
$$|z| \to 0$$
 $_1F_1(a, c, z) \longrightarrow 1 + \mathcal{O}(|z|).$ (A.8)

Natomiast dla argumentów o wielkim module

dla
$$|z| \to \infty$$
 $_1F_1(a,c,z) \longrightarrow \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} z^{a-c} e^z \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|z|}\right) \right]$
 $+ e^{i\pi a} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|z|}\right) \right].$ (A.9)

Widzimy więc, że ${}_{1}F_{1}(a, c, z)$ w okolicach zera zachowuje się "przyzwoicie". Natomiast dla dużych |z| dominuje czynnik $\exp(z)$, co przy z dodatnich sprawia, że ${}_{1}F_{1}(a, c, z)$ jest silnie rozbieżna – niecałkowalna.

W wielu zastosowaniach wystarczy jednak, jeżeli poszukiwana funkcja rozbiega przy $z \to \infty$ wielomianowo. Aby rozważyć taką możliwość, zauważmy, że jeśli parametr *a* jest niedodatnią liczbą całkowitą (a = -n, n = 0, 1, 2, ...) to wówczas

$$(a)_k \longrightarrow (-n)_k = (-n)(-n+1)(-n+2)\cdots(-n+k-1),$$
(A.10)

aż wreszcie (przy wzrastającym k) natrafimy na k = n + 1, i wówczas

$$(a)_{k=n+1} \longrightarrow (-n)_{n+1} = (-n)(-n+1)\cdots(-n+n+1-1) = 0,$$
(A.11)

i wszystkie następne $(a)_k$ $(k \ge n+1)$ będą znikać. Oznacza to, że szeregi (A.3) mają wówczas jedynie $k = 0, 1, 2, \ldots, n$ nieznikających wyrazów. Innymi słowy szereg urywa się, stając się wielomianem stopnia n

$$_{1}F_{1}(a = -n, c, z) = \sum_{k=0}^{n} \frac{(-n)_{k}}{(c)_{k}} \frac{z^{k}}{k!} = \{\text{wielomian stopnia } n\}$$
 (A.12)

Odnotujmy pewne przypadki szczególne powyższego wyrażenia. Wielomiany Hermite'a można wyrazić za pomocą konfluentnej funkcji hipergeometrycznej

$$_{1}F_{1}(-n,\frac{1}{2},z^{2}) = (-1)^{n}\frac{n!}{(2n)!}H_{2n}(z)$$
 (A.13a)

$$_{1}F_{1}(-n,\frac{3}{2},z^{2}) = (-1)^{n}\frac{n!}{(2n+1)!}\left(\frac{1}{2z}\right)H_{2n+1}(z)$$
 (A.13b)

Również dla wielomianów Laguerre'a mamy

Dodatek B

Wielomiany Hermite'a i ich własności

B.1 Definicje

Jako podstawową definicję wielomianów Hermite'a przyjmiemy wzór Rodriguesa

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \tag{B.1}$$

który pozwala konstruktywnie obliczać kolejne wielomiany. I tak mamy

$$H_0(x) = 1,$$

$$H_1(x) = 2x,$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2,$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x,$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12.$$
(B.2)

Widać więc, że wielomiany Hermite'a stopnia parzystego n = 2k zawierają tylko parzyste potęgi argumentu – są funkcjami parzystymi. Gdy zaś n = 2k + 1, to $H_n(\xi)$ są nieparzyste. Można inaczej definiować wielomiany Hermite'a, a potem inaczej wyprowadzać ich własności. Wybór definicji jest jednak sprawą "smaku matematycznego".

Zanim przejdziemy do dalszej dyskusji, zauważmy, że zachodzi następująca relacja

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{-(s-x)^2} = (-1)^n \frac{d^n}{ds^n} e^{-(s-x)^2},$$
(B.3)

która wynika z zasad różniczkowania funkcji złożonej. Zresztą łatwo jest przeprowadzić dowód tej relacji metodą indukcji. Zastosujmy więc (B.3) do wzoru Rodriguesa

$$H_{n}(x) = (-1)^{n} e^{x^{2}} \frac{d^{n}}{dx^{n}} e^{-(s-x)^{2}} \Big|_{s=0}$$

= $e^{x^{2}} \frac{d^{n}}{ds^{n}} e^{-(s-x)^{2}} \Big|_{s=0}$
= $\frac{d^{n}}{ds^{n}} e^{-s^{2}+2sx} \Big|_{s=0}$. (B.4)

Przypomnijmy teraz, że funkcję zmiennej s można zapisać w postaci rozwinięcia w szereg Taylora

$$F(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \left(\frac{d^n F(s)}{ds^n}\right)_{s=0}.$$
(B.5)

Rozwinięcie to możemy zastosować do funkcji $F(s)=e^{-s^2+2sx}$ pisząc

$$e^{-s^2 + 2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \left(\frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2 + 2sx} \right)_{s=0},$$
(B.6)

skąd, po podstawieniu wyrażenia (B.4), otrzymamy

$$e^{-s^2+2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x).$$
 (B.7)

Funkcję stojącą po prawej nazwiemy funkcją tworzącą wielomianów Hermite'a. Wzór Rodriguesa definiujący $H_n(x)$ jest równoważny definicji (B.7) przez funkcję tworzącą.

B.2 Relacje rekurencyjne i równanie różniczkowe Hermite'a

Szereg związków pomiędzy wielomianami Hermite'a ujmiemy w postaci krótkich twierdzeń.

Lemat B.1 Wielomiany Hermite'a spełniają relację rekurencyjną

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - \frac{d}{dx}H_n(x).$$
 (B.8)

Dowód. Różniczkując obustronnie wzór Rodriguesa (B.1) mamy

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = (-1)^n \frac{d}{dx} \left(e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \right)
= (-1)^n \left[2x e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} + e^{x^2} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} e^{-x^2} \right]
= 2x H_n(x) - H_{n+1}(x).$$
(B.9)

Po elementarnym przekształceniu mamy więc tezę.

Lemat B.2 Pochodna z wielomianu Hermite'a wyraża się wzorem

$$\frac{d}{dx}H_n(x) = 2nH_{n-1}(x).$$
(B.10)

Dowód. Definicję funkcji tworzącej (B.7) różniczkujemy obustronnie względem x

$$\frac{d}{dx} e^{-s^2 + 2sx} = 2s \ e^{-s^2 + 2sx} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \ \frac{d}{dx} H_n(x), \tag{B.11}$$

gdzie wyraz n = 0 po prawej znika, ponieważ $H_0(x) = 1$. Ponownie stosując (B.7) mamy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{2s^{k+1}}{k!} H_k(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x).$$
(B.12)

Po lewej zamieniamy indeks sumowania $k \rightarrow n = k + 1$, przy czym n = 1, 2, ... i otrzymujemy

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2s^n}{(n-1)!} H_{n-1}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x).$$
(B.13)

Współczynniki przy tych samych potęgach zmiennej s muszą być równe, wobec tego

$$\frac{2}{(n-1)!} H_{n-1}(x) = \frac{1}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x).$$
(B.14)

Po uproszczeniu dostajemy tezę.

Lemat B.3 Wielomiany Hermite'a spełniają relację rekurencyjną

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x).$$
(B.15)

Dowód. Teza wynika z podstawienia wzoru (B.10) do relacji rekurencyjnej (B.8). ■

Twierdzenie B.1 Równanie różniczkowe spełniane przez wielomiany Hermite'a ma postać (jest to tzw. równanie Hermite'a)

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) + 2n H_n(x) = 0.$$
(B.16)

Dowód. Weźmy relację rekurencyjną (B.8) i zróżniczkujmy

$$\frac{d}{dx}H_{n+1}(x) = 2H_n(x) + 2x\frac{d}{dx}H_n(x) - \frac{d^2}{dx^2}H_n(x).$$
(B.17)

Stąd wynika

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - 2H_n(x) = -\frac{d}{dx} H_{n+1}(x).$$
(B.18)

Do wyrażenia po prawej stronie stosujemy relację (B.10) otrzymując

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - 2 H_n(x) = -2(n+1)H_n(x).$$
(B.19)

Po uproszczeniu mamy tezę.

B.3 Całki z wielomianami Hermite'a

Wielomiany Hermite'a wchodzą do wielu całek spotykanych przy rozwiązywaniu różnorodnych zagadnień fizycznych. W tym rozdziale skupimy się na przedstawieniu metody obliczania następujących całek

$$I_{kn}^{(p)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ y^p \ e^{-y^2}.$$
(B.20)

Posłużymy się funkcją tworzącą wielomianów Hermite'a i zbadamy całkę pomocniczą

$$J(s,t,a) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-s^2 + 2sy} \ e^{-t^2 + 2ty} \ e^{2ay - y^2}.$$
 (B.21)

Przedstawiając funkcje wykładnicze za pomocą ich rozwinięć dostajemy

$$J(s,t,a) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{k=0}^{\infty} \frac{s^k}{k!} H_k(y) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(y) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2a)^p}{p!} y^p e^{-y^2}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y^p e^{-y^2}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} I_{kn}^{(p)}.$$
(B.22)

Trzeba więc obliczyć całkę J, a następnie wynik rozwinąć w szereg. Porównując współczynniki rozwinięć przy odpowiednich potęgach parametrów s, t oraz a możemy później odczytać wartości całek $I_{kn}^{(p)}$. Przede wszystkim więc trzeba obliczyć całkę J. Wychodząc z określenia (B.21)

$$J(s,t,a) = e^{-s^2 - t^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2 + 2y(s+t+a)}$$

= $e^{-s^2 - t^2 + (s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-y^2 + 2y(s+t+a) - (s+t+a)^2}$
= $e^{-s^2 - t^2 + (s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ \exp\{-[y - (s+t+a)]^2\}$ (B.23)

Biorąc nową zmienną całkowani
az=y-(s+t+a), sprowadzamy pozostałą całkę do postaci "tablicowej" i otrzy
mujemy

$$J(s,t,a) = e^{-s^2 - t^2 + (s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \ e^{-z^2}$$

= $\sqrt{\pi} \ e^{a^2 + 2st + 2sa + 2ta}$ (B.24)

Uzyskane dla całki J wyrażenie rozwijamy w szereg

$$J(s,t,a) = \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(a^2 + 2st + 2sa + 2ta)^m}{m!}$$

= $\sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[2st + (a^2 + 2sa + 2ta)]^m}{m!}$
= $\sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{l=0}^m \binom{m}{l} (2st)^l (a^2 + 2sa + 2ta)^{m-l},$ (B.25)

gdzie w ostatnim kroku skorzystaliśmy z rozwinięcia dwumianowego.

Zestawmy teraz rozwinięcia (B.22) i (B.25) całki pomocniczej J

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} I_{kn}^{(p)}$$
$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} \sum_{l=0}^{m} {m \choose l} (2st)^l (a^2 + 2sa + 2ta)^{m-l}.$$
(B.26)

Możnaby dalej ciągnąć ogólne rozważania i starać się porównywać współczynniki rozwinięć po obu stronach. Takie ogólne rachunki są jednak dość skomplikowane, poprzestaniemy więc na szczegółowym omówieniu dwóch przypadków szczególnych.

Przypadek p = 0

Przypadek odpowiada całce

$$I_{kn}^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ e^{-y^2}, \tag{B.27}$$

czyli tzw. całce ortogonalizacyjnej wielomianów Hermite'a. W tym przypadku (p = 0), po lewej stronie wzoru (B.26) interesują nas jedynie te człony rozwinięcia, w których nie występuje parametr a. Wobec tego parametr ten nie może również występować w odpowiednich członach po stronie prawej. Możliwe to jest jedynie w tych wyrazach, w których m = l. Symbol dwumianowy daje wówczas 1 i możemy napisać

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} I_{kn}^{(0)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} (2st)^m$$
(B.28)

Po prawej parametry s i t występują w tej samej potędze, a zatem po lewej zostają jedynie te wyrazy, w których k = n. Oznacza to, że

$$I_{kn}^{(0)} = I_{nn}^{(0)} \delta_{kn}, \tag{B.29}$$

biorąc to pod uwagę, z (B.28) dalej otrzymujemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n t^n}{(n!)^2} I_{nn}^{(0)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} 2^m s^m t^m.$$
(B.30)

Stąd już bez trudu odczytujemy wartość poszukiwanej całki

$$I_{nn}^{(0)} = 2^n n! \sqrt{\pi}. \tag{B.31}$$

Łącząc formuły (B.27), (B.29) oraz (B.31) finalnie mamy

$$I_{kn}^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ e^{-y^2} = 2^n \ n! \ \sqrt{\pi} \ \delta_{kn}, \tag{B.32}$$

co kończy obliczenia całki ortogonalizacyjnej wielomianów Hermite'a.

Przypadek p = 1

Badamy więc teraz całkę

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ y \ e^{-y^2}.$$
 (B.33)

Tym razem w relacji (B.26) powinniśmy wyodrębnić człony, w których p = 1, a więc z parametrem a w pierwszej potędze. A zatem po prawej także interesują nas składnik w których występuje $a = a^1$. Człony takie odpowiadają więc przypadkowi, w którym m - l = 1. Zauważmy przy tym, że człon m = 0 nie może dać wkładu, zatem możemy go pominąć, co więcej przyczynek od a^2 także jest nam niepotrzebnego więc i jego możemy także pominąć. W ten sposób, z (B.26) dostajemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! \, n!} \, 2a \ I_{kn}^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} \, \binom{m}{m-1} \, 2a \, (2st)^{m-1} (s+t). \tag{B.34}$$

Czynnik 2
 awystępujący po obu stronach się skraca, symbol dwumi
anowy jest równym. Wobec tego

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! \, n!} \, I_{kn}^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{(m-1)!} \, (2st)^{m-1} (s+t) \\ = \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \, \frac{2^m s^m t^m (s+t)}{m},$$
(B.35)

gdzie "przesunęliśmy" indeks sumacyjny. Rozpisując prawą stronę, gdzie zamieniamy indeks sumowania, otrzymujemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! \, n!} \, I_{kn}^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k \sqrt{\pi}}{k!} \left(s^{k+1} t^k + s^k t^{k+1} \right) \equiv \mathcal{P}. \tag{B.36}$$

Aby teraz odczytać współczynniki rozwinięcia , zajmiemy się odpowiednim przekształceniem prawej strony.

$$\mathcal{P} = \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} t^k \sum_{n=0}^{\infty} s^n \,\delta_{n,k+1} + \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} s^k \sum_{n=0}^{\infty} t^n \,\delta_{n,k+1}$$
(B.37)

W pierwszej sumie zamieniamy nazwy indeksów sumowania $n \leftrightarrow k$, otrzymując

$$\mathcal{P} = \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} t^n s^k \,\delta_{k,n+1} + \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} s^k t^n \,\delta_{n,k+1}$$
$$= \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! \, n!} \left(2^n k! \,\delta_{k,n+1} + 2^k n! \,\delta_{n,k+1} \right)$$
(B.38)

Ponieważ $\delta_{k,n+1} = \delta_{n,k-1}$, więc przyrównując lewą stronę (B.36) i prawą (B.38) mamy poszukiwane współczynniki rozwinięcia. A zatem

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ y \ e^{-y^2}$$

= $\sqrt{\pi} \left(2^n k! \ \delta_{n,k-1} + 2^k n! \ \delta_{n,k+1} \right)$
= $\sqrt{\pi} \left[2^n (n+1)! \ \delta_{n,k-1} + 2^{n-1} n! \ \delta_{n,k+1} \right]$ (B.39)

gdzie w drugiej linii skorzystaliśmy z własności delt Kroneckera. Całka $I_{kn}^{(1)}$ jest więc obliczona "do końca".

B.4 Inne sposoby obliczania całek

Całka $I_{kn}^{(1)}$

Ponownie zajmiemy się całką

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \ H_n(y) \ y \ e^{-y^2}, \tag{B.40}$$

ale teraz policzymy ją zupełnie inną metodą. Występujący w obliczanej całce czynnik $y H_n(y)$ wyrazimy za pomocą relacji rekurencyjnej (B.15), która pozwala napisać

$$y H_n(y) = \frac{1}{2} H_{n+1}(y) + n H_{n-1}(y),$$
 (B.41)

co po wstawieniu do (B.40) daje nam

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_k(y) \left(\frac{1}{2} H_{n+1}(y) + n H_{n-1}(y)\right) e^{-y^2}.$$
(B.42)

Całka ta jest złożona z dwóch całek, przy czym każda z nich jest typu całki ortogonalizacyjnej (B.32). Wobec tego bez trudu otrzymujemy

$$I_{kn}^{(1)} = \left[\frac{1}{2} 2^k k! \sqrt{\pi} \,\delta_{k,n+1} + n \,2^k k! \sqrt{\pi} \,\delta_{k,n-1}\right].$$
(B.43)

Korzystając z własności delt Kroneckera otrzymujemy

$$I_{kn}^{(1)} = \sqrt{\pi} \left[2^n (n+1)! \,\delta_{n,k-1} + 2^{n-1} \,n! \,\delta_{n,k+1} \right].$$
(B.44)

co kończy obliczenia całki $I_{kn}^{(1)}$, bowiem mamy rezultat identyczny z wynikiem (B.39). Powyżej przedstawione obliczenia za pomocą funkcji tworzącej są nieco bardziej złożone niż te, w których korzystaliśmy z relacji rekurencyjnej dla wielomianów Hermite'a. Mimo to jednak, w wielu innych zastosowaniach, metoda funkcji tworzącej bywa niezwykle pożyteczna.

Dodatek C

Harmoniki sferyczne

C.1 Wprowadzenie

Harmoniki sferyczne są funkcjami specjalnymi pojawiającymi się w wielu zagadnieniach fizyki. W podręcznikach fizyki matematycznej są one zazwyczaj wyprowadzane i omawiane w kontekście cząstkowych równań różniczkowych (np. w elektrodynamice, przy rozwiązywaniu równania Poissona dla skończonego rozkładu ładunków).

Przedstawiona w tym rozdziale dyskusja kładzie zasadniczy nacisk na fakt, że harmoniki sferyczne są (w reprezentacji położeniowej) funkcjami własnymi operatora orbitalnego momentu pędu. W związku z tym, posługujemy się tu dość specyficznymi metodami rachunkowymi. W rozdziale 13) pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne są postaci

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta).$$
(C.1)

Co więcej, znaleźliśmy jawne wyrażenie dla przypadku maksymalnego $m = m_{max} = l$ otrzymując

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin\theta)^l,$$
(C.2)

i wskazaliśmy, że harmoniki z mniejszymi wartościami liczby m uzyskać możemy stosując wielokrotnie operator obniżający L_- . Oczywiście z (C.2) natychmiast wynikają proste przypadki szczególne

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \tag{C.3a}$$

$$Y_{11}(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin\theta, \qquad (C.3b)$$

$$Y_{22}(\theta,\varphi) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{120}{4\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta, = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta.$$
(C.3c)

Obliczenia y_{ll} danego w (C.2) musimy tutaj uzupełnić. Chodzi o obliczenie całki normalizacyjnej (13.60) i o dyskusję wyboru fazy. Ten drugi aspekt odłożymy na później (najpierw wyprowadzimy ogólną postać harmonik dla dowolnego m).

C.1.1 Całka normalizacyjna $I_p(n)$

Konstruując harmoniki sferyczne, do normalizacji funkcji $Y_{l\,l}(\theta,\varphi)$ potrzebowaliśmy całki $I_1(l)$ zdefiniowanej jako

$$I_1(l) = \int_0^1 dx \, \left(1 - x^2\right)^l.$$
(C.4)

 $\mathbf{528}$

Obliczymy całkę nieco ogólniejszą, a mianowicie wykażemy, że zachodzi relacja

$$I_p(n) = \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right)^n = p^{2n+1} \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!}$$

= $p^{2n+1} \frac{[2^n n!]^2}{(2n+1)!},$ (C.5)

gdzie liczba $p \leq 1$, zaś n – naturalna. Będziemy szukać relacji rekurencyjnej spełnianej przez te całki ze względu na indeks n. W oczywisty sposób mamy

$$I_p(n) = \int_0^p dx \, \left(p^2 - x^2\right) \left(p^2 - x^2\right)^{n-1} = p^2 I_p(n-1) - \int_0^p dx \, x^2 \, \left(p^2 - x^2\right)^{n-1}.$$
(C.6)

Całkę występującą w powyższej relacji obliczamy przez części. Bierzemy g(x) = x oraz $f'(x) = x(p^2 - x^2)^{n-1}$ [zatem $f(x) = -(p^2 - x^2)^n/2n$]. Otrzymujemy więc

$$\int_{0}^{p} dx \, x^{2} \, \left(p^{2} - x^{2}\right)^{n-1} = -\frac{x}{2n} \left(p^{2} - x^{2}\right)^{n} \Big|_{0}^{p} + \int_{0}^{p} dx \, \frac{1}{2n} \, \left(p^{2} - x^{2}\right)^{n}.$$
(C.7)

Ponieważ człon brzegowy znika, więc uzyskaną całkę możemy podstawić do wzoru (C.6)

$$I_p(n) = p^2 I_p(n-1) - \frac{1}{2n} I_p(n),$$
(C.8)

a więc otrzymujemy poszukiwaną relację rekurencyjną

$$I_p(n) = \frac{2n}{2n+1} p^2 I_p(n-1).$$
(C.9)

Prosta indukcja prowadzi do wniosku, że

$$I_p(n) = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} p^{2n} I_p(0).$$
(C.10)

Całka $I_p(0)$ jest trywialnie prosta do obliczenia

$$I_p(0) = \int_0^p dx = p.$$
 (C.11)

Łącząc dwa ostatnie rezultaty, otrzymujemy

$$I_p(n) = \int_0^p dx \ \left(p^2 - x^2\right)^n = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} \ p^{2n+1}.$$
(C.12)

Proste przekształcenia współczynnika kombinatorycznego pozwalają napisać

$$I_p(n) = \frac{[(2n)!!]^2}{(2n+1)!} p^{2n+1} = \frac{[2^n n!]^2}{(2n+1)!} p^{2n+1}.$$
(C.13)

A zatem teza $(\mathrm{C.5})$ podana na wstępie jest udowodniona.

Na zakończenie zauważmy, że łatwo zastosować uzyskany wynik (C.12) do przypadku, w którym wykładnik n przechodzi w liczbę połówkową $n \rightarrow (2k-1)/2$. Otrzymujemy wtedy

$$I_p\left(\frac{2k-1}{2}\right) = \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right)^{(2k-1)/2} \\ = \frac{(2k-1)!!}{(2k)!!} p^{2k} = \frac{(2k-1)!!}{2^k k!} p^{2k}.$$
(C.14)

Oczywiście całkę normalizacyjną harmoniki sferycznej Y_{ll} otrzymujemy z powyższych formuł kładąc po prostu p = 1.
C.2 Wyprowadzenie postaci $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ dla m < l

C.2.1 Zastosowanie operatora obniżającego

Mając $Y_{ll}(\theta\varphi)$ możemy, stosując operator obniżający L_- , obniżać liczbę m. Operator L_- działając na stan $|lm\rangle$ daje

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l,m-1\rangle$$

$$= \sqrt{(l-m+1)(l+m)} |l,m-1\rangle.$$
(C.15)

Wobec tego k-krotne zastosowanie operatora (L_{-}/\hbar) do stanu $|ll\rangle$ produkuje

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k}|ll\rangle \sim |l,l-k\rangle.$$
(C.16)

Kładąc l - k = m otrzymamy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m}|ll\rangle \sim |l,m\rangle, \tag{C.17}$$

gdzie trzeba wyznaczyć stałą proporcjonalności.

Lemat C.1 k = (l - m)-krotne działanie operatora (L_{-}/\hbar) na stan $|ll\rangle$ daje

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m}|ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!}}|lm\rangle, \qquad (C.18)$$

gdzie m < l, lecz $m \ge -l$.

Dowód. Indukcja względem m malejącego od $m_{max} = l$ do $m_{min} = -l$. Relacja (C.18) dla m = l dale po prostu

$$|ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!}{(l+l)!}} |ll\rangle, \tag{C.19}$$

czyli tożsamość. Zakładamy, że (C.18) jest spełnione dla pewnego m. Badamy jej słuszność dla mo jeden mniejszego, tj. dla m-1. A więc

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-(m-1)}|ll\rangle = \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m}|ll\rangle.$$
(C.20)

Z założenia indukcyjnego

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-(m-1)}|ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)|lm\rangle.$$
(C.21)

Na mocy (C.15) mamy dalej

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-(m-1)} |ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)! (l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{(l-m+1)(l+m)} |l,m-1\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{(2l)! (l-m+1)!}{(l+m-1)!}} |l,m-1\rangle,$$
(C.22)

co stanowi tezę dla m-1. Z zasady indukcji wynika dowód lematu. \blacksquare

Z wykazanego wzoru (C.18) wynika więc, że

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | lm \rangle = \langle \theta \varphi | \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} | l,l \rangle$$
$$= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{ll}(\theta,\varphi)$$
$$= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \left[e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\right]^{l-m} Y_{ll}(\theta,\varphi),$$
(C.23)

gdzie wykorzystaliśmy postać (13.34c) operatora obniżającego w reprezentacji położeniowej. Podstawiamy teraz $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ według (C.2) otrzymując

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \times \left[e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{l-m} e^{il\varphi} (\sin\theta)^l \,.$$
(C.24)

Musimy teraz zbadać działanie (l - m)-tej potęgi operatora różniczkowego L_{-}/\hbar na funkcje stojące po jego prawej stronie.

C.2.2 Operator $(L_-/\hbar)^k$ w reprezentacji położeniowej

Najpierw wyrażenie, w którym operator L_{-}/\hbar działa jednokrotnie. Zatem

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l}$$
$$= e^{i(l-1)\varphi} \left(-\frac{d}{d\theta} (\sin\theta)^{l} - l \frac{\cos\theta}{\sin\theta} (\sin\theta)^{l}\right).$$
(C.25)

Wprowadzimy teraz pożyteczne oznaczenie, które będziemy stosować w dalszych rozważaniach, wtedy gdy będzie to wygodne. Zamienimy zmienną, pisząc

$$\xi = \cos \theta, \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{d}{d\theta} = \frac{d\xi}{d\theta} \frac{d}{d\xi} = -\sin \theta \frac{d}{d\xi}.$$
 (C.26)

Po takiej zamianie z (C.25) dostajemy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l}$$

$$= e^{i(l-1)\varphi} \left(\sin\theta \frac{d}{d\xi} (\sin\theta)^{l} - l \frac{\cos\theta}{\sin\theta} (\sin\theta)^{l}\right)$$

$$= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-1}} \left[(\sin\theta)^{l} \frac{d}{d\xi} (\sin\theta)^{l} - l \cos\theta (\sin\theta)^{l-2} (\sin\theta)^{l} \right].$$
(C.27)

Zauważmy teraz, że

$$\frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^{l} = \frac{d}{d\xi} (1 - \xi^{2})^{l/2}
= \frac{l}{2} (1 - \xi^{2})^{l/2 - 1} (-2\xi) = -l \cos \theta (\sin \theta)^{l - 2}.$$
(C.28)

Wykorzystując (C.28) w (C.27) dostajemy

$$\begin{pmatrix} \underline{L}_{-} \\ \overline{\hbar} \end{pmatrix} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = = \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-1}} \left[(\sin\theta)^{l} \frac{d}{d\xi} (\sin\theta)^{l} + \left(\frac{d}{d\xi} (\sin\theta)^{l} \right) (\sin\theta)^{l} \right] = \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-1}} \frac{d}{d\xi} (\sin\theta)^{2l},$$
(C.29)

co wynika z elementarnych zasad różniczkowania. Uogólniamy rezultat (C.29) pisząc

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l}$$
$$= \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d(\cos\theta)^{k}} (\sin\theta)^{2l}.$$
(C.30)

Formuła ta została już sprawdzona dla
 k=1.Udowodnimy ją przez indukcją. Zakładamy słuszność (C.30) dla pewneg
oki badamy tezę dla k+1.

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l}$$
$$= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l},$$
(C.31)

gdzie skorzystaliśmy z założenia indukcyjnego. Dalej otrzymujemy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = = e^{-i\varphi} \left\{ -e^{i(l-k)\varphi} \frac{d}{d\theta} \left[\frac{1}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} \right] + i \operatorname{ctg} \theta \frac{i(l-k) e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} \right\} = e^{i(l-k-1)\varphi} \left\{ \sin\theta \frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^{2})^{-(l-k)/2} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} \right] - (l-k) \frac{\cos\theta}{(\sin\theta)^{l-k+1}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} \right\} = e^{i(l-k-1)\varphi} \left\{ \sin\theta \frac{d}{d\xi} (1-\xi^{2})^{-(l-k)/2} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} + \sin\theta (1-\xi^{2})^{-(l-k)/2} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin\theta)^{2l} - (l-k) \frac{\cos\theta}{(\sin\theta)^{l-k+1}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l} \right\}.$$
(C.32)

Obliczamy pochodną w pierwszym składniku

$$\frac{d}{d\xi} (1-\xi^2)^{-(l-k)/2} = -\frac{l-k}{2} (1-\xi^2)^{-(l-k)/2-1} (-2\xi)
= \xi(l-k) (1-\xi^2)^{-(l-k+2)/2}
= (l-k) \cos\theta (\sin\theta)^{-(l-k+2)}
= \frac{(l-k)\cos\theta}{(\sin\theta)^{l-k+2}}.$$
(C.33)

Wstawiając tą pochodną do (C.32) widzimy, że pierwszy i trzeci składnik wzajemnie się znoszą. Mamy więc

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l} = e^{i[l-(k+1)]\varphi} \frac{\sin\theta}{(\sin\theta)^{(l-k)}} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin\theta)^{2l}$$
$$= e^{i[l-(k+1)]\varphi} \frac{1}{(\sin\theta)^{l-(k+1)}} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin\theta)^{2l}.$$
(C.34)

Wyrażenie to pokrywa się z tezą (C.30) wziętą dla k + 1. Na mocy zasady indukcji, równość (C.30) jest udowodniona.

C.2.3 Harmoniki $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Wypiszmy udowodnioną relację (C.30) dla k = l - m:

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} e^{il\varphi} \left(\sin\theta\right)^{l} = \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^{m}} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} \left(\sin\theta\right)^{2l}, \tag{C.35}$$

i zastosujmy w wyrażeniu (C.24) dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l}, \qquad (C.36)$$

co stanowi końcowy wynik, określający postać harmonik sferycznych dla dowolnego $l \ge 0$ oraz dla liczby m w odpowiednim zakresie, tj. $(-l \le m \le l)$. Bez trudu sprawdzamy, że wzór ten, dla l = m, od razu sprowadza się do wcześniej obliczonej harmoniki Y_{ll} danej w (C.2).

C.3 Jawne obliczenia pewnych harmonik sferycznych

A. Harmoniki $Y_{l,-l}(\theta,\varphi)$

Wyliczmy z (C.36) harmonikę z m = -l, a więc

$$Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{0!}{(2l)!}} \frac{e^{-il\varphi}}{(\sin\theta)^{-l}} \frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} \left(1-\xi^2\right)^l,$$
(C.37)

gdzie (jak zwykle w tym rozdziale) $\xi = \cos \theta$. Wyrażenie $(1 - \xi^2)^l$ jest wielomianem zmiennej ξ , w którym w najwyższej potędze mamy $(-\xi^2)^l = (-1)^l \xi^{2l}$, co wynika z rozwinięcia dwumianu Newtona. Wkład do pochodnej rzędu *sl* da jedynie owa najwyższa potęga ξ . Dlatego też

$$\frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} \left(1-\xi^2\right)^l = \frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} \left(-1\right)^l \xi^{2l} = (-1)^l (2l)!.$$
(C.38)

Wykorzystując pochodną w (C.37) otrzymujemy

$$Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}} \frac{1}{(2l)!} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^l (-1)^l (2l)!$$

= $\frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^l.$ (C.39)

B. Inna postać $Y_{ll}(\theta, \varphi)$

Weźmy pod uwagę $Y_{ll}(\theta, \varphi)$. Zgodnie z (C.2) mamy

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin\theta)^l$$

= $\frac{(-1)}{2l} \sqrt{(2l+1) \cdot 2l} e^{i\varphi} \sin\theta$
 $\times \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{[2(l-1)+1]!}{4\pi}} e^{i(l-1)\varphi} (\sin\theta)^{l-1}.$ (C.40)

W ostatniej linii od razu rozpoznajemy harmonikę $Y_{l-1l-1}(\theta, \varphi)$ i tym samym piszemy

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} e^{i\varphi} \sin\theta Y_{l-1,l-1}(\theta,\varphi).$$
(C.41)

Podobne formuły rekurencyjne, pozwalające wyrazić harmoniki o większych indeksach prze te o indeksach niższych bywają pożyteczne w praktycznych obliczeniach.

C. Harmoniki $Y_{l,l-1}(\theta,\varphi)$

Po raz kolejny bierzemy ogólną formułę (C.36), w której kładziemy m = l - 1 i dostajemy

$$Y_{l,l-1}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (2l-1)! \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-1}} \frac{d}{d\xi} (1-\xi^2)^l.$$
(C.42)

Obliczenie pochodnej jest proste

$$\frac{d}{d\xi} (1-\xi^2)^l = -2l \,\xi \,(1-\xi^2)^{l-1} = -2l \,\cos\theta \,(\sin\theta)^{2(l-1)} \tag{C.43}$$

i po podstawieniu do (C.42) otrzymujemy

$$Y_{l,l-1}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1}(l-1)!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (2l-1)! e^{i(l-1)\varphi} \cos\theta (\sin\theta)^{l-1}.$$
 (C.44)

Ze wzoru tego wynikają szczególne przypadki dla l = 1 i l = 2, a mianowicie

$$Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \qquad (C.45)$$

$$Y_{21}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi} \cdot 6} e^{i\varphi} \cos\theta \sin\theta$$
$$= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \cos\theta \sin\theta.$$
(C.46)

Wzór (C.44) bywa też przydatny w nieco innej postaci. Przekształcając go, dostajemy

$$Y_{l,l-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{2l+1} \cos\theta \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{(2l-1)!}{4\pi}} \times e^{i(l-1)\varphi} \cos\theta (\sin\theta)^{l-1}}$$

 $= \sqrt{2l+1} \cos \theta Y_{l-1,l-1}(\theta,\varphi), \qquad (C.47)$

gdzie rozpoznaliśmy harmonik
ę $Y_{l-1,l-1}.$ Wzór ten zapiszemy w postaci

$$\cos\theta Y_{l-1,l-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} Y_{l,l-1}(\theta,\varphi).$$
 (C.48)

Jest to kolejny, pożyteczny związek łączący harmoniki o różnych wartościach indeksów.

D. Harmoniki $Y_{l,l-2}(\theta,\varphi)$

Ponownie bierzemy formułę (C.36), tym razem kładziemy m = l - 2 i dostajemy

$$Y_{l,l-2}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(2l-2)!}{2!}} \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-2}} \frac{d^2}{d\xi^2} (1-\xi^2)^l.$$
(C.49)

Znów musimy obliczyć pochodną

$$\frac{d^2}{d\xi^2} (1-\xi^2)^l = \frac{d}{d\xi} \left[-2l\xi (1-\xi^2)^{l-1} \right]
= -2l \left[(1-\xi^2)^{l-1} + \xi (l-1)(1-\xi^2)^{l-2}(-2\xi) \right]
= -2l (1-\xi^2)^{l-2} \left[1-\xi^2 - 2\xi^2 (l-1) \right]
= -2l (1-\xi^2)^{l-2} \left[1-(2l-1)\xi^2 \right]
= -2l \left[1-(2l-1)\cos^2\theta \right] (\sin\theta)^{2(l-2)}.$$
(C.50)

Podstawiając obliczoną pochodną do (C.49) dostajemy

$$Y_{l,l-2}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1}(l-1)!} \sqrt{\frac{2l+1}{8\pi} (2l-2)!} \times e^{i(l-2)\varphi} (\sin\theta)^{l-2} \left[1 - (2l-1)\cos^2\theta\right].$$
(C.51)

Stąd, w szczególności wynika

$$Y_{20}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)}{2} \sqrt{\frac{5\cdot 2}{8\pi}} \left(1 - 3\cos^2\theta\right) = -\sqrt{\frac{5\cdot 2}{16\pi}} \left(1 - 3\cos^2\theta\right).$$
(C.52)

W tym przypadku warto także zająć się formułą (C.51). Przepisujemy ją w postaci

$$Y_{l,l-2}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)}{2(l-1)} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} (2l-2) \left[1 - (2l-1)\cos^2\theta \right] \\ \times \frac{(-1)^{l-2}}{2^{l-2}(l-2)!} \sqrt{\frac{(2l-3)!}{4\pi}} e^{i(l-2)\varphi} (\sin\theta)^{l-2} \\ = \sqrt{\frac{2l+1}{4(l-1)}} \left[(2l-1)\cos^2\theta - 1 \right] Y_{l-2,l-2}(\theta,\varphi),$$
(C.53)

bowiem w pierwszej równości rozpoznaliśmy harmonikę $Y_{l-2,l-2}$. Relacja powyższa stanowi kolejny, przydatny związek pomiędzy harmonikami sferycznymi o różnych indeksach.

C.4 Inny sposób konstrukcji

Harmoniki sferyczne (C.36) wyprowadzamy wychodząc z warunku $L_+|ll\rangle = 0$, gdzie m = l jest maksymalne. Równie dobrze moglibyśmy rozpocząć od stanu $|l, -l\rangle$ z minimalną dopuszczalną wartością m. Odpowiedni warunek miałby postać $L_-|l, -l\rangle = 0$, który w reprezentacji położeniowej sprowadza się do równania

$$e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i\operatorname{ctg} \theta \,\frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = 0.$$
(C.54)

Ponieważ według (C.1) $Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = e^{-il\varphi} F_{l,-l}(\theta)$, więc równanie (C.54) redukuje się do

$$\frac{d F_{l,-l}(\theta)}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta F_{l,-l}(\theta) = 0, \qquad (C.55)$$

a więc identycznego z (13.52). Postać rozwiązania także będzie identyczna, czyli zamiast (13.56) mamy teraz $F_{l,-l}(\theta) = C_l(\sin \theta)^l$. Normowanie przebiega również identycznie, co prowadzi do rezultatu

$$Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = \frac{e^{i\alpha}}{2^{l} l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^{l}.$$
 (C.56)

Normowanie nie pozwala ustalić fazy. W poprzednim wypadku fazę ustaliśmy dokonując pewnego wyboru. Tutaj możemy postąpić analogicznie, żądając $e^{i\alpha} = 1$, po to aby zachować zgodność ze wzorem (C.39). Mając więc

$$Y_{l,-l}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2^{l} l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^{l},$$
(C.57)

możemy konstruować harmoniki sferyczne o coraz większym m. Oczywiście w tym przypadku musimy posłużyć się operatorem podnoszącym

$$\left(\frac{L_{+}}{\hbar}\right)|lm\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l,m+1\rangle$$

$$= \sqrt{(l+m+1)(l-m)} |l,m+1\rangle.$$
(C.58)

Operator ten spełnia relację

$$\left(\frac{L_{+}}{\hbar}\right)^{l+m}|l,-l\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!\,(l+m)!}{(l-m)!}}|lm\rangle,\tag{C.59}$$

której dowód (tak jak w lemacie (C.18)) przeprowadzimy przez indukcję, rozpoczynając od m = -l, a potem idąc w kierunku rosnących m. Następnie otrzymujemy formułę analogiczną do (C.23)

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \langle \theta \varphi | lm \rangle = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)! (l+m)!}} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^{l+m} Y_{l,-l}(\theta,\varphi)$$
$$= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)! (l+m)!}} \left[e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \right]^{l+m} Y_{l,-l}(\theta,\varphi),$$
(C.60)

co po wykorzystaniu w (C.57) prowadzi do wyrażenia

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \times \left[e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{l+m} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l,$$
(C.61)

w pełni analogicznego do (C.24). Działanie potęg operatora L_+/\hbar na funkcję stojącą z prawej możemy obliczać tak samo jak w obliczeniach prowadzących do wzoru (C.30). Możemy jednak postąpić inaczej, zauważając że (w reprezentacji położeniowej)

$$\left(\frac{L_{+}}{\hbar}\right)^{k} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^{l} = \left[\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} e^{il\varphi} (\sin\theta)^{l}\right]^{\dagger}.$$
(C.62)

Korzystając teraz z (C.30) otrzymujemy (oczywiście $\xi = \cos \theta$)

$$\left(\frac{L_{+}}{\hbar}\right)^{k} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^{l} = \left[\frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l}\right]^{\dagger}$$
$$= (-1)^{k} \frac{e^{-i(l-k)\varphi}}{(\sin\theta)^{l-k}} \frac{d^{k}}{d\xi^{k}} (\sin\theta)^{2l},$$
(C.63)

bowiem operator różniczkowania zmienia znak przy sprzężeniu hermitowskim tyle razy ile wynosi jego rząd. Zapisując (C.63) dla k=l+mmamy

$$\left(\frac{L_{+}}{\hbar}\right)^{l+m} e^{-il\varphi} (\sin\theta)^{l} = (-1)^{l+m} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^{-m}} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}, \qquad (C.64)$$

co z kolei jest analogiem (C.35). Stosując tera
z (C.64) w (C.61) otrzymujemy następujące wyrażenie dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \times e^{im\varphi} (\sin\theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}.$$
(C.65)

co jest wyrażeniem nieco innym niż (C.36), lecz w pełni równoważnym.

C.5 Harmoniki i ich sprzężenia zespolone

Mamy dwie równoważne definicje

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin\theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} (\sin\theta)^{2l}$$
(C.66)

lub

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin\theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$$
(C.67)

Obliczając sprzężenie zespolone określenia (C.66) mamy

$$Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l}}{2^{l} l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{-im\varphi}}{(\sin\theta)^{m}} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\sin\theta)^{2l}.$$
 (C.68)

Weźmy teraz drugi wzór, tj. (C.67), w którym położym
y-mzamiastm. Otrzymamy w ten sposób

$$Y_{l,-m}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{-im\varphi} (\sin\theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\sin\theta)^{2l}$$
(C.69)

Zestawiając dwa powyższe wzory widzimy, że

$$Y_{lm}^*(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta,\varphi), \qquad (C.70)$$

wystarczy więc obliczać harmoniki sferyczne tylko dla m nieujemnych. Harmoniki o ujemnym indeksie m otrzymujemy przez sprzężenie zespolone i dopasowanie znaku.

C.6 Relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych

Udowodnimy teraz następującą relację rekurencyjną dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \cos\theta = Y_{l+1,m}(\theta,\varphi) \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} + Y_{l-1,m}(\theta,\varphi) \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}.$$
(C.71)

Dowód tego wzoru jest dosyć żmudny, mimo to warto go uważnie prześledzić. Najpierw jednak wykażemy kilka stwierdzeń pomocniczych

Lemat C.2 Dla operatora obniżającego (w reprezentacji położeniowej) zachodzi następująca relacja komutacyjna

$$\left[\frac{L_{-}}{\hbar}, \cos\theta\right] = e^{-i\varphi}\sin\theta.$$
(C.72)

Dowód. Niech $f = f(\theta, \varphi)$ oznacza dowolną funkcję falową (zależną od zmiennych kątowych). Obliczamy działanie komutatora na funkcję f

$$\begin{bmatrix} \frac{L_{-}}{\hbar}, \cos\theta \end{bmatrix} f(\theta, \varphi) = \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) \cos\theta f - \cos\theta \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) f$$
$$= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \cos\theta f$$
$$- \cos\theta e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) f$$
$$= e^{-i\varphi} \left(\sin\theta f - \cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \cos\theta \frac{\partial f}{\partial\varphi}\right)$$
$$+ e^{-i\varphi} \left(\cos\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} - i \operatorname{ctg} \theta \cos\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right).$$
(C.73)

Po skróceniu mamy

$$\left[\frac{L_{-}}{\hbar}, \cos\theta\right] f(\theta, \varphi) = e^{-i\varphi} \sin\theta f(\theta, \varphi).$$
(C.74)

Z dowolności funkcji fwynika teza (C.72). \blacksquare

Lemat C.3 Dla operatora obniżającego (w reprezentacji położeniowej) zachodzi także

$$\left[\frac{L_{-}}{\hbar}, \ e^{-i\varphi} \sin\theta\right] = 0. \tag{C.75}$$

Dowód. Jak poprzednio, dla dowolnej funkcji falowej $g = g(\theta, \varphi)$ mamy

$$\frac{L_{-}}{\hbar}, e^{-i\varphi} \sin \theta \left| g(\theta, \varphi) \right| = \\
= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{-i\varphi} \sin \theta g \\
- e^{-2i\varphi} \sin \theta \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) g \\
= e^{-i\varphi} \left[-e^{-i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta g) + i \cos \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(e^{-i\varphi} g \right) \right] \\
+ e^{-2i\varphi} \left(\sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} - i \cos \theta \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \\
= e^{-2i\varphi} \left[-\cos \theta g - \sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} + i \cos \theta \left(-ig + \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \right] \\
+ e^{-2i\varphi} \left(\sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} - i \cos \theta \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \\
= 0, \quad (C.76)$$

bowiem wszystkie człony się znoszą parami.

Lemat C.4 Dla $k \in \mathbb{N}$ zachodzi (w reprezentacji położeniowej) relacja komutacyjna

$$\left[\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k}, \cos\theta\right] = k\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k-1} e^{-i\varphi} \sin\theta.$$
(C.77)

Dowód. Przez indukcję. Teza dla k = 1 jest udowodniona w (C.72). Przyjmujemy (C.77) za prawdziwe dla pewnego k i badamy dla k + 1

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k+1}, \cos\theta \end{bmatrix} = \\ = \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) \begin{bmatrix} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k}, \cos\theta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right), \cos\theta \end{bmatrix} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} \\ = \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) k \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k-1} e^{-i\varphi} \sin\theta + e^{-i\varphi} \sin\theta \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} \\ = (k+1) \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{k} e^{-i\varphi} \sin\theta.$$
(C.78)

Pierwsza równość wynika z własności komutatorów, druga z (C.72) i z założenia indukcyjnego, a trzecia z faktu, że funkcja $e^{-i\varphi}\sin\theta$ i operator L_{-} komutują. Odtworzyła się teza dla k + 1 co, na mocy zasady indukcji, kończy dowód.

Udowodnione wzory zastosujemy do analizy wyrażenia $\cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Dla skrócenia notacji będziemy pomijać argumenty harmonik sferycznych. Na mocy relacji (C.23) piszemy

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \cos\theta \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{ll}.$$
(C.79)

Stosując komutator (C.77) dla k = l - m, otrzymujemy

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \left[\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} \cos\theta Y_{ll} - (l-m) \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m-1} e^{-i\varphi} \sin\theta Y_{ll} \right].$$
(C.80)

Następne kroki polegają na przekształceniu funkcji na które działają potęgi operatora obniżającego L_- . Najpierw skorzystamy z (C.48), w którym zamieniamy $l \to l+1$, a zatem

$$\cos \theta Y_{l,l} = \frac{1}{\sqrt{2l+3}} Y_{l+1,l}.$$
 (C.81)

Natomiast z (C.41) wynika, że

$$e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \sin^2 \theta Y_{l-1,l-1}$$
$$= -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} Y_{l-1,l-1} + \sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \cos^2 \theta Y_{l-1,l-1}.$$
(C.82)

I dalej, z (C.53) po zamianie $l \rightarrow l+1$ otrzymujemy

$$Y_{l+1,l-1} = \sqrt{\frac{2l+3}{4l}} \left[(2l+1)\cos^2\theta - 1 \right] Y_{l-1,l-1}$$
(C.83)

skąd, po elementarnych przekształceniach dostajemy

$$\frac{1}{2l+1} \left(\sqrt{\frac{4l}{2l+3}} Y_{l+1,l-1} + Y_{l-1,l-1} \right) = \cos^2 \theta Y_{l-1,l-1}.$$
(C.84)

Wobec tego z (C.82) po podstawieniu (C.84) dostajemy

$$e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} Y_{l-1,l-1} + \sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \frac{1}{2l+1} \left(\sqrt{\frac{4l}{2l+3}} Y_{l+1,l-1} + Y_{l-1,l-1} \right)$$
(C.85)

W wyrażeniu tym występują tylko dwie harmoniki sferyczne. Uporządkowanie współczynników prowadzi do

$$e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = \sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,l-1} - \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} Y_{l-1,l-1}.$$
 (C.86)

I teraz podstawiamy wzory (C.81) i (C.86) do formuły (C.80) dostając

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2l+3}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l-m} Y_{l+1,l} - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} + (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l-m-1} Y_{l-1,l-1} \right].$$
(C.87)

Na podstawie (C.76) (w reprezentacji położeniowej) po zamianie $l \rightarrow l-1$, mamy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m-1}Y_{l-1,l-1} = \sqrt{\frac{(2l-2)!(l-m-1)!}{(l+m-1)!}} Y_{l-1,m},$$
(C.88)

co pozwala przekształcić ostatni człon w (C.87)

$$\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l-1,l-1}$$

$$= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)! (l-m)!}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \sqrt{\frac{(2l-2)! (l-m-1)!}{(l+m-1)!}} Y_{l-1,m}$$

$$= \sqrt{\frac{(l+m)}{2l (2l-1) (l-m)}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} Y_{l-1,m}$$

$$= \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1) (2l+1)}} Y_{l-1,m}.$$
(C.89)

Podstawiając teraz (C.89) zamiast ostatniego składnika do (C.87) dostajemy

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{l+1,l} - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} \right] + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m}.$$
(C.90)

Porównując powyższy wzór z naszą tezą (C.71) widzimy, że jedna jej część jest już "gotowa". Pozostaje rozważyć pierwsze dwa składniki (C.90). W tym celu znów wracamy do wzoru (C.18), w którym zamieniamy $l \rightarrow l + 1$ i wtedy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{(2l+2)! (l-m+1)!}{(l+m+1)!}} Y_{l+1,m}.$$
(C.91)

Połóżmy teraz m = l, wobec tego dostajemy

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right) Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{(2l+2)!}{(2l+1)!}} Y_{l+1,l} = \sqrt{2(l+1)} Y_{l+1,l}.$$
(C.92)

Stąd oczywiście wynika, że

$$Y_{l+1,l} = \sqrt{\frac{1}{2(l+1)}} Y_{l+1,l+1}.$$
(C.93)

Weźmy ponownie (C.91) ale tym razem dla m = l - 1, zatem

$$\left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{2} Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{2(2l+2)!}{(2l)!}} Y_{l+1,l-1}$$
$$= \sqrt{2(2l+2)(2l+1)} Y_{l+1,l-1}.$$
(C.94)

Wobec tego mamy

$$Y_{l+1,l-1} = \sqrt{\frac{1}{2(2l+2)(2l+1)}} Y_{l+1,l+1}.$$
(C.95)

Mamy już wszystko co potrzeba do obliczenia pierwszego składnika w (C.90). Wstawiamy do niego (C.93) i (C.95) i dostajemy

$$\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l-m} Y_{l+1,l} - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} \right] = \\
= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\sqrt{\frac{1}{2(l+1)}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \sqrt{\frac{1}{2(2l+2)(2l+1)}} \left(\frac{L_{-}}{\hbar} \right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} \right].$$
(C.96)

Oba człony zawierają tę samą potęgę operatora L_- , która działa na tę samą harmonikę sferyczną. Można więc te wielkości wyłączyć z nawiasu kwadratowego, w którym zostanie jedynie czynnik liczbowy. Porządkując ten czynnik, wyrażamy pierwszy składnik wzoru (C.90) w postaci

$$\sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+2)(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right) \left(\frac{L_{-}}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} \\
= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+2)(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right) \\
\times \sqrt{\frac{(2l+2)!(l+1-m)!}{(l+1+m)!}} Y_{l+1,m},$$
(C.97)

gdzie po prawej stronie równości wykorzystaliśmy (C.18) wzięte po zamianie $\rightarrow l+1$. Dokonując uproszczeń w czynnikach liczbowych sprowadzamy pierwszy składnik wzoru (C.90) do

$$\sqrt{\frac{1}{(2l+2)(2l+3)}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right) \sqrt{\frac{(2l+2)(2l+1)(l+1-m)}{(l+1+m)}} Y_{l+1,m} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m}$$
(C.98)

I wreszcie, uproszczony pierwszy składnik wzoru (C.90) podstawiamy na jego miejsce (tj. do (C.90)) i w końcu otrzymujemy

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m},$$
(C.99)

co dokładnie pokrywa się z równością (C.71). Pracochłonne i skomplikowane wyprowadzenie jest więc zakończone.

Dodatek D

Wielomiany Legendre'a, itp.

Wielomiany Legendre'a i stowarzyszone z nimi funkcje są szeroko omawiane w wielu podręcznikach fizyki matematycznej. Nie będziemy więc dowodzić czy wyprowadzać ich własności. Celem niniejszego rozdziału jest po prostu zebranie informacji istotnych i pożytecznych w praktycznych zagadnieniach mechaniki kwantowej.

D.1 Wielomiany Legendre'a

Wielomiany Legendre'a stanowią zupełny zbiór funkcji ortogonalnych na odcinku (-1,1). Każdą funkcję na tym odcinku można więc przedstawić jako (na ogól nieskończoną) kombinację liniową wielomianów Legendre'a. Wielomiany te są zdefiniowane za pomocą tzw. wzoru Rodriguesa

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \left(x^2 - 1\right)^n = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \left(1 - x^2\right)^n.$$
(D.1)

Wzór Rodriguesa pozwala łatwo obliczyć kilka pierwszych wielomianów Legendre'a

$$P_{0}(x) = 1,$$

$$P_{1}(x) = x,$$

$$P_{2}(x) = \frac{1}{2} (3x^{2} - 1),$$

$$P_{3}(x) = \frac{1}{2} (5x^{3} - 3x),$$

$$P_{4}(x) = \frac{1}{8} (35x^{4} - 30x^{2} + 3).$$
(D.2)

Można też znaleźć wyrażenie jawne

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \sum_{m \ge m_{min}}^n (-1)^{n-m} \binom{n}{m} \frac{(2m)!}{(2m-n)!} x^{2m-n},$$
(D.3)

gdzie dolna granica sumy $m_{min} = \frac{n}{2}$ dla *n* parzystego i $m_{min} = \frac{n+1}{2}$ dla *n* nieparzystego. Z formuły tej wynikają następujące wnioski. Dla n2k (parzystego) wielomian $P_{2k}(x)$ zawiera wyraz wolny ($m = m_{min} = k$) i parzystę potęgi x – jest funkcją parzystą

$$P_{2k}(-x) = P_{2k}(x).$$
 (D.4)

Jego wartość w zerze jest równa wyrazowi wolnemu i w/g (D.3) wynosi

$$P_{2k}(x) = \frac{1}{2^{2k}(2k)!} (-1)^{2k-k} {\binom{2k}{k}} \frac{(2k)!}{(2k-2k)!} = (-1)^k \frac{(2k)!}{(2^k k!)^2} = (-1)^k \frac{(2k-1)!!}{(2k)!!}.$$
 (D.5)

Dla n = 2k + 1 (nieparzystego) brak wyrazu wolnego, bo $m_{min} = k + 1$. Ponadto w $P_{2k+1}(x)$ występują jedynie nieparzyste potęgi x. Jest to więc funkcja nieparzysta

$$P_{2k+}(-x) = -P_{2k+1}(x) \implies P_{2k+1}(0) = 0.$$
 (D.6)

Wielomiany Legendre'a na odcinku (-1, 1) są ortogonalne, lecz nieunormowane, bowiem

$$\int_{-1}^{1} dx \ P_n(x) P_m(x) = \frac{2}{2n+1} \ \delta_{nm}.$$
 (D.7)

Wielomiany $P_n(x)$ pojawiły się w literaturze matematycznej jako rozwiązania równania różniczkowego

$$\left(1-x^2\right)\frac{d^2f(x)}{dx^2} - 2x\frac{df(x)}{dx} + n(n+1)f(x) = 0, \tag{D.8}$$

które można także zapisać w postaci równoważnej

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{df(x)}{dx}\right] + n(n+1)f(x) = 0.$$
(D.9)

Wielomiany $P_n(x)$ nie są jedynymi rozwiązaniami równania (D.8). Inne rozwiązania nie są jednak wielomianami.

Wielomiany Legendre'a mają funkcję tworzącą

$$\frac{1}{\sqrt{1-2sx+s^2}} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)s^n & \text{dla } |s| < 1, \\ \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) \frac{1}{s^{n+1}} & \text{dla } |s| > 1. \end{cases}$$
(D.10)

Weźmy |s| < 1i połóżmy $x = \pm 1$, wówczas

$$\frac{1}{\sqrt{1 \mp 2s + s^2}} = \frac{1}{1 \mp s} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\pm 1)s^n.$$
(D.11)

Ponieważ z rozwinięcia taylorowskiego wiadomo, że

$$\frac{1}{1 \mp s} = \sum_{n=0}^{\infty} (\pm 1)^n s^n, \tag{D.12}$$

więc porównując dwa powyższe szeregi stwierdzamy, że

$$P_n(+1) = 1,$$
 oraz $P_n(-1) = (-1)^n.$ (D.13)

Wielomiany te spełniają także szereg, często pożytecznych, relacji rekurencyjnych. I tak, na przykład

$$P_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{n+1} x P_n(x) - \frac{n}{n+1} P_{n-1}(x)$$
(D.14a)

$$= x P_n(x) + \frac{x^2 - 1}{n+1} \frac{d P_n(x)}{dx},$$
(D.14b)

$$(2n+1)P_n(x) = \frac{dP_{n+1}(x)}{dx} - \frac{dP_{n-1}(x)}{dx}.$$
 (D.14c)

Dla przykładu udowodnimy ostatnią z rekurencji, tj. (D.14c). Ze wzoru Rodriguesa mamy

$$\frac{d P_{n+1}(x)}{dx} = \frac{1}{2^{n+1} (n+1)!} \frac{d^{n+2}}{dx^{n+2}} (x^2 - 1)^{n+1}
= \frac{1}{2^n n!} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} \left[x (x^2 - 1)^n \right]
= \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \left[(x^2 - 1)^n + 2nx^2 (x^2 - 1)^{n-1} \right]
= P_n(x) + \frac{1}{2^{n-1} (n-1)!} \frac{d^n}{dx^n} \left[x^2 (x^2 - 1)^{n-1} \right].$$
(D.15)

Ponieważ $x^2 (x^2 - 1)^{n-1} = (x^2 - 1)^n + (x^2 - 1)^{n-1}$, więc

$$\frac{d P_{n+1}(x)}{dx} = P_n(x) + \frac{1}{2^{n-1}(n-1)!} \frac{d^n}{dx^n} \left[\left(x^2 - 1 \right)^n + \left(x^2 - 1 \right)^{n-1} \right]$$
$$= P_n(x) + 2nP_n(x) + \frac{d P_{n-1}(x)}{dx}, \qquad (D.16)$$

skąd od razu wynika teza (D.14c).

D.2 Stowarzyszone funkcje Legendre'a

Stowarzyszone funkcje Legendre'a określone na przedziale (-1, 1) są zdefiniowane za pośrednictwem zwykłych wielomianów $P_l(x)$ wzorem

$$P_l^m(x) = \left(\sqrt{1-x^2}\right)^m \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \\ = \frac{1}{2^l l!} \left(\sqrt{1-x^2}\right)^m \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left(x^2 - 1\right)^l,$$
(D.17)

gdzie przyjmujem
y $0\leqslant m\leqslant l.$ Oczywiście dla m=0stowarzy
szone funkcje Legendre'a pokrywają się z wielomianami Legendre'a

$$P_l^0(x) \equiv P_l(x). \tag{D.18}$$

Zwróćmy uwagę, że tak zdefiniowane funkcje $P_l^m(x)$ nie są na ogół wielomianami, bowiem dla *m* nieparzystego zawierają pierwiastek. Argument $x \in (-1,1)$, więc $1 - x^2 \ge 0$ i obliczanie pierwiastka nie nastręcza problemów. Jednak nie ustalony jest znak pierwiastka. Funkcje $P_l^m(x)$ często stosuje się dla $x = \cos \theta$ (przy $\theta \in (0, \pi)$, jak we współrzędnych sferycznych). Wówczas można ustalić znak pierwiastka, wybierając

$$\sqrt{1-x^2} = \sqrt{1-\cos^2\theta} = \sqrt{\sin^2\theta} = \sin\theta, \qquad (D.19)$$

który w przedziale $\theta \in (0, \pi)$ jest zawsze nieujemny. Przy takim założeniu często pisze się

$$P_{l}^{m}(\cos\theta) = \frac{(-1)^{l}}{2^{l} l!} (\sin\theta)^{m} \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}, \qquad (D.20)$$

co kojarzy się z harmonikami sferycznymi. Do dyskusji tego skojarzenia jeszcze wrócimy, a na razie pozostańmy przy funkcjach $P_l^m(x)$. Wybór $x = \cos \theta$ określa jednocześnie parzystość stowa-rzyszonych funkcji Legendre'a. Parzystość określamy bowiem jako własność związaną z odbiciem przestrzennym $\vec{\mathbf{r}} \rightarrow -\vec{\mathbf{r}}$. Odpowiada temu zmiana kątów sferycznych

$$\theta \to \pi - \theta, \qquad \text{oraz} \qquad \varphi \to \pi + \varphi.$$
 (D.21)

W takim przypadku

$$\cos \theta \rightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta,$$

$$\sin \theta \rightarrow \sin(\pi - \theta) = \sin \theta,$$
(D.22)

A zatem przy odbiciu $\cos\theta$ zmienia znak, zaś $\sin\theta$ nie. W takim razie z (D.20) wynika, że

$$P_l^m(-\cos\theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (\sin\theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(-\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$$
$$= (-1)^{l+m} P_l^m(\cos\theta),.$$
(D.23)

co dla m = 0 jest zgodne z własnościami parzystości zwykłych wielomianów Legendre'a. Ze wzoru (D.17) dla m > 0 przykładowo mamy

$$P_1^1(x) = \sqrt{1 - x^2} = \sin \theta,$$

$$P_2^1(x) = 3x\sqrt{1 - x^2} = 3\sin \theta \cos \theta,$$

$$P_2^2(x) = 3(1 - x^2) = 3\sin^2 \theta = 3(1 - \cos^2 \theta).$$
(D.24)

Wyliczenie dalszych $P_l^m(x)$ jest nieco żmudne, ale proste.

Stowarzyszone funkcje Legendre'a są na odcinku (-1, 1) ortogonalne, w następującym sensie

$$\int_{-1}^{1} dx \ P_{l}^{m}(x) P_{k}^{m}(x) = \frac{2}{2l+1} \ \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \ \delta_{lk}.$$
 (D.25)

Funkcje ${\cal P}_l^m(x)$ spełniają równanie różniczkowe

$$\left(1 - x^2\right) \frac{d^2}{dx^2} P_l^m(x) - 2x \frac{d}{dx} P_l^m(x) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - x^2}\right] P_l^m(x) = 0.$$
 (D.26)

D.3 Harmoniki sferyczne

D.3.1 Związek ze stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a

Wyprowadziliśmy uprzednio harmoniki sferyczne (patrz (C.67)) w następującej postaci

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \times e^{im\varphi} (\sin\theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos\theta)^{l+m}} (\sin\theta)^{2l}$$
(D.27)

Porównując to określenie ze stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a (D.20) Otrzymujemy

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta)$$
(D.28)

gdzie (przypominamy) $0 \le m \le l$, jak to wynika z definicji funkcji $P_l^m(x)$. Harmoniki z indeksami m < 0 otrzymamy przez relację sprzężenia zespolonego $Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{lm}^*$. Pisząc w (D.28) $P_l^m(x) = P_l^{|m|}(x)$ sprzęgamy i dostajemy

$$Y_{l,-m}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{-im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta), \qquad (m \ge 0).$$
(D.29)

Zamieniając po obu stronach mna -motrzymujemy

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta), \qquad (m<0).$$
(D.30)

D.3.2 Parzystość harmonik sferycznych

Zwróćmy uwagę na własności parzystości harmonik sferycznych. Przy odbiciu przestrzennym należy dokonać zamian (D.21), a w konsekwencji (D.22) oraz

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im(\pi+\varphi)} = (-1)^m e^{im\varphi}.$$
 (D.31)

Korzystając z parzystości (D.23) stowarzyszonych funkcji Legendre'a, ze wzoru (D.28) dostajemy

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \xrightarrow{odbicie} Y_{lm}(\pi-\theta,\varphi+\pi)$$

$$= (-1)^{m} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^{m} e^{im\varphi} P_{l}^{m}(-\cos\theta)$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (-1)^{l+m} P_{l}^{m}(\cos\theta)$$

$$= (-1)^{l} Y_{lm}(\theta,\varphi).$$
(D.32)

D.3.3 Harmoniki sferyczne to funkcje własne \vec{L}^2 i L_z

Sprawdzimy, że harmoniki sferyczne dane w (D.28) i (D.30) są rzeczywiście funkcjami własnymi (w reprezentacji położeniowej) operatorów L_z i \vec{l}^2 (orbitalnego momentu pędu). Zapiszmy więc

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = A_{lm} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta), \qquad (D.33)$$

gdzie stała normalizacyjna wynika z równania (D.28) dla $m \ge 0$ lub z (D.30) dla m < 0.

Równanie własne dla operatora L_z (w reprezentacji położeniowej, patrz (13.34b) ma postać

$$L_z Y_{lm} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}. \tag{D.34}$$

Po wstawieniu harmoniki (D.33) od razu otrzymujemy

$$L_{z}Y_{lm} = -i\hbar A_{lm} \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} P_{l}^{|m|}(\cos\theta)$$

$$= m\hbar A_{lm} e^{im\varphi} P_{l}^{|m|}(\cos\theta) = m\hbar Y_{lm}, \qquad (D.35)$$

tak jak być powinno.

Odpowiednie równanie różniczkowe dla operatora $\vec{\mathbf{L}}^2$ jest bardziej złożone (patrz (13.34a))

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 A_{lm} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta).$$
(D.36)

Różniczkowanie po φ jest trywialne

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] P_l^{|m|}(\cos\theta).$$
(D.37)

W pozosta. lej części równania podstawiamy $x = \cos \theta$. Wobec tego, zgodnie z (C.26) otrzymujemy

$$\vec{\mathbf{L}}^{2} Y_{lm} = -\hbar^{2} A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{1}{\sin \theta} \left(-\sin \theta \, \frac{d}{dx} \right) \left(-\sin^{2} \theta \, \frac{d}{dx} \right) \right. \\ \left. - \frac{m^{2}}{1 - x^{2}} \right] P_{l}^{|m|}(x) \\ = -\hbar^{2} A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{d}{dx} \left((1 - x^{2}) \, \frac{d}{dx} \right) - \frac{m^{2}}{1 - x^{2}} \right] P_{l}^{|m|}(x) \\ = -\hbar^{2} A_{lm} e^{im\varphi} \left[(1 - x^{2}) \frac{d^{2}}{dx^{2}} - 2x \, \frac{d}{dx} \right] \\ \left. - \frac{m^{2}}{1 - x^{2}} \right] P_{l}^{|m|}(x)$$
(D.38)

 ${\bf Z}$ równania spełnianego przez stowarzyszone funkcje Legendre'a wynika, że

$$\vec{\mathbf{L}}^{2} Y_{lm} = -\hbar^{2} A_{lm} e^{im\varphi} \left[l(l+1) P_{l}^{|m|}(x) \right] = \hbar^{2} l(l+1) Y_{lm}.$$
(D.39)

A więc wszystko jest tak jak być powinno. Harmoniki sferyczne istotnie są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.

Dodatek E

Uwagi o wielomianach Laguerre'a

E.1 Podstawy – definicje

Wielomiany Laguerre'
a $L_m^{(\alpha)}(x)$ są wielomianami stopniam. Jako ich definic
ję można przyjąć wzór Rodriguesa

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{m!} x^{-\alpha} e^x \frac{d^m}{dx^m} \left(x^{m+\alpha} e^{-x} \right),$$
(E.1)

gdzie przyjmujemy m – liczba naturalna (m = 0, 1, 2, ...), oraz parametr $\alpha > -1$ jest liczbą rzeczywistą. Warto też zwrócić uwagę na czynnik normujący m! w mianowniku wzoru (E.1). Różne źródła w różny sposób określają wspomniany czynnik. Na podstawie wzoru Rodriguesa można łatwo skonstruować wielomiany Laguerre'a w jawnej postaci. Trzy pierwsze wielomiany Laguerre'a, niezbędne do wyznaczenia kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego, są postaci

$$L_0^{(\alpha)}(x) = 1,$$
 (E.2a)

$$L_0^{(\alpha)}(x) = (\alpha + 1) - x,$$
 (E.2b)

$$L_0^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{2}(\alpha+1)(\alpha+2) - x(\alpha+2) + \frac{1}{2}x^2.$$
 (E.2c)

Stosując we wzorze Rodriguesa wzór Leibniza dla pochodnej (rzędu m) iloczynu dwóch funkcji, możemy uzyskać jawne, ogólne wyrażenie dla wielomianów Laguerre'a

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \, \frac{x^k}{k!} \, \frac{\Gamma(m+\alpha+1)}{(m-k)! \, \Gamma(\alpha+k+1)}.$$
(E.3)

Korzystając z uogólnionego rozumienia współczynników dwumianowych (dopuszczającego rzeczywisty górny indeks) możemy zapisać wielomiany Laguerre'a w postaci równoważnej

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \, \frac{x^k}{k!} \, \left(\begin{array}{c} m+\alpha \\ k+\alpha \end{array} \right).$$
(E.4)

Jeśli parametr α jest liczbą naturalną to funkcje Γ przechodzą w zwykłe silnie i wówczas mamy

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \frac{x^k}{k!} \frac{(m+\alpha)!}{(m-k)! (k+\alpha)!}.$$
(E.5)

W wielu zastosowaniach przydaje się fakt, że wielomiany Laguerre'a spełniają równanie różniczkowe

$$x\frac{d^2}{dx^2}w(x) + (\alpha + 1 - x)\frac{d}{dx}w(x) + nw(x) = 0,$$
(E.6)

gdzie $w(x) = L_n^{\alpha}(x).$

Wielomiany Laguerre'a mają funkcje tworzącą określoną dla |z| < 1 w następujący sposób

$$\frac{1}{(1-z)^{\alpha+1}} \exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha)}(x) z^n.$$
(E.7)

Odnotujmy jeszcze związek pomiędzy wielomianami Laguerre'a a konfluentną funkcją hipergeometryczną

$${}_{1}F_{1}(-m,\alpha,z) = \frac{m! \Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(m+\alpha+1)} L_{m}^{(\alpha)}(z).$$
(E.8)

E.2 Całki z wielomianami Laguerre'a

Przypadek ogólny

Potrzebować będziemy pewnych całek zawierających wielomiany Laguerre'a. Rozważmy więc następującą całkę z dwóch funkcji tworzących (E.7) parametryzowanych przez z i t

$$J(a) = \int_0^\infty dx \ x^{a-1} \ e^{-x} \ \frac{\exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right)}{(1-z)^{\alpha+1}} \ \frac{\exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right)}{(1-t)^{\beta+1}},\tag{E.9}$$

gdzie przyjmujemy a > 0. Po uporządkowaniu wykładników funkcji eksponencjalnych nie jest trudno obliczyć tę całkę. Z drugiej strony możemy rozwinąć funkcje tworzące wielomianów Laguerre'a według (E.7). Całkę J(a) obliczoną z (E.9) porównujemy z rozwinięciem i otrzymujemy

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^\infty dx \ x^{a-1} \ e^{-x} \ L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\beta)}(x) =$$
$$= \frac{\Gamma(a)}{(1-z)^{1+\alpha-a}(1-t)^{1+\beta-a}(1-zt)^a}.$$
(E.10)

Warto przypomnieć rozwinięcie dla dowolnego, rzeczywistego b i dla |x| < 1

$$(1-x)^b = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \ (-b)_k, \tag{E.11}$$

gdzie $(z)_k = z(z+1)(z+2)\dots(z+k-1)$. Dla *b* całkowitego dodatniego szereg urywa się i redukuje do dwumianu Newtona. Iloczyn $(z)_k$ nazywamy symbolem Pochhammera. Zawiera on *k* czynników. Dla $z \neq -n$ (nie będącego ujemną liczbą całkowitą) mamy

$$(z)_k = \frac{\Gamma(z+k)}{\Gamma(z)}, \qquad \text{przy czym} \qquad (z)_0 = 1.$$
(E.12)

Całka ortogonalizacyjna. Rodziny wielomianów Laguerre'a

Relacja (E.10) jest szczególnie interesująca dla przypadku $\alpha = \beta = a - 1$. Dwa pierwsze czynniki mianownika prawej strony dają jedynki. Mamy prosty przypadek

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^{m} t^{n} \int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha} \ e^{-x} \ L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{(\alpha)}(x)$$

$$= \Gamma(\alpha+1)(1-zt)^{-(\alpha+1)}$$

$$= \Gamma(\alpha+1) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(zt)^{k}}{k!} (\alpha+1)_{k}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(zt)^{k}}{k!} \Gamma(\alpha+k+1), \qquad (E.13)$$

gdzie skorzystaliśmy z rozwinięcia (E.11) i własności symbolu Pochhammera (E.12) dla $\alpha + 1 > 0$. Po prawej stronie równości (E.13) zmienne z i t występują zawsze w tej samej potędze. A zatem po lewej stronie wyrazy z $m \neq n$ muszą znikać, łatwo więc odczytujemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \, e^{-x} \, x^{\alpha} \, L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{(\alpha)}(x) = \delta_{mn} \, \frac{\Gamma(\alpha+m+1)}{m!}. \tag{E.14}$$

Jest to relacja ortogonalności dla rodziny wielomianów Laguerre'a z ustalonym górnym indeksem α . Zapewnia ona ortogonalność radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego ze względu na główną liczbę kwantową. Zauważmy, że ze względu na różnie przyjmowane czynniki normujące w definicjach (E.1) lub (E.3) znajdujemy w podręcznikach różne wersje całki ortogonalizacyjnej.

W szczególności, z (E.14), dla $\alpha=2l+1$ ora
zn=m=n-l-1otrzymujemy

$$\int_0^\infty dx \, e^{-x} \, x^{2l+1} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2 = \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \tag{E.15}$$

Całki w rodzinie wielomianów o określonym górnym indeksie

Ogólne wyrażenie (E.10) pozwala rozpatrywać wiele różnych przypadków. Ze względu na potrzeby związane z mechaniką kwantową dalsze rozważania ograniczymy do przypadku, w którym oba górne indeksy wielomianów Laguerre'a są jednakowe $\alpha = \beta$, a więc do rodziny wielomianów ortogonalnych. Ponadto przyjmiemy wykładnik *a* w postaci $a = \alpha + 1 + q > 0$, gdzie dopuszczamy *q* jako dowolną liczbę rzeczywistą spełniającą podany warunek. Z ogólnej relacji (E.10) otrzymujemy wówczas

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^{\infty} dx \ x^{\alpha+q} \ e^{-x} \ L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) =$$

= $(1-z)^q \ (1-t)^q \ (1-zt)^{-(\alpha+q+1)} \ \Gamma(\alpha+q+1).$ (E.16)

Stosując relacje (E.11) i (E.12) przekształcamy prawą stronę

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^{\infty} dx \ x^{\alpha+q} \ e^{-x} \ L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) =$$
$$= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \ \frac{z^{k+p} \ t^{k+s}}{p! \ s! \ k!} \ (-q)_p \ (-q)_s \ \Gamma(\alpha+q+k+1).$$
(E.17)

Sumy po obu stronach nie są identyczne. Porównując współczynniki przy jednakowych potęgach z oraz t widzimy, że indeksy sumowania powiązane są warunkami

A więc przy wybranych m i n indeksy p i s są jednoznacznie określone przez m, n oraz k. Każdemu wyrazowi po lewej odpowiada więc po prawej stronie pojedyncza suma względem indeksu k. W ten sposób z (E.17) otrzymujemy (przy warunku $q + \alpha > -1$)

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha+q} \ e^{-x} \ L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \ \frac{(-q)_{m-k}(-q)_{n-k}}{(m-k)! \ (n-k)!} \ \frac{\Gamma(\alpha+q+k+1)}{k!}.$$
(E.19)

Suma poktak naprawdę jest skończona. Wynika to stąd, że argumenty silni w mianowniku nie mogą być ujemne. Warunki te muszą być spełnione równocześnie. A zatem można je zapisać wspólnie

$$k \leqslant k_{max} = \min(m, n). \tag{E.20}$$

A więc w (E.19) suma po k jest skończona i górną granicą sumy jest k_{max} . Całka (E.19) wraz z warunkiem (E.20) stanowi wynik, który będziemy dalej badać. Pewne uproszczenia możemy dostać rozpatrując bardziej konkretne przypadki, w których symbol Pochhammera przyjmuje prostą postać.

Przypadek szczególny: $\alpha = \beta$ oraz $q \ge 0$

Jeżeli $q \ge 0$ to z definicji symbolu Pochhammera wynika

$$\frac{1}{p!} (-q)_p = (-1)^p \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}, \tag{E.21}$$

gdzie symbol Newtona ponownie rozumiemy w sensie uogólnionym. Wówczas z (E.19) przy uwzględnieniu (E.20) dostajemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha+q} \ e^{-x} \ L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{(\alpha)}(x) = \\ = \sum_{k=0}^{k_{max}} (-1)^{m+n} \ \frac{\Gamma(\alpha+q+k+1)}{k!} \left(\begin{array}{c} q\\ m-k \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} q\\ n-k \end{array}\right).$$
(E.22)

Biorąc pod uwagę własność symetrii współczynników dwumianowych mamy

$$\begin{pmatrix} q \\ m-k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q \\ q-m+k \end{pmatrix}$$
(E.23)

Znów więc mamy warunki $q - m + k \ge 0$ oraz analogicznie $q - n + k \ge 0$. Wobec tego w sumie po k nie znikają tylko te człony, dla których k jest najmniejszą liczbą całkowitą spełniającą warunek

$$k \ge k_{min} = [\max(m-q, n-q)], \tag{E.24}$$

gdzie [.] oznacza część całkowitą. Suma w (E.22) jest więc jeszcze bardziej ograniczona.

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha+q} \ e^{-x} \ L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{(\alpha)}(x) = \\ = \sum_{k=k_{min}}^{k_{max}} (-1)^{m+n} \ \frac{\Gamma(\alpha+q+k+1)}{k!} \left(\begin{array}{c} q\\ m-k \end{array}\right) \left(\begin{array}{c} q\\ n-k \end{array}\right).$$
(E.25)

W przypadku dowolnego q rzeczywistego niewiele możemy dalej zrobić. Nietrudno jest, na przykład przyjąć, że q jest nieujemną liczbą całkowitą. Zauważmy, że w tej sytuacji może się tak zdarzyć, iż dla pewnych par (m, n) nie da się znaleźć indeksów k spełniających jednocześnie warunki (E.20) i (E.24). Oczywiście wtedy całka występująca po lewej stronie wzoru (E.25) jest równa zeru.

Jako przykład takiej sytuacji rozważmy q=0.Warunek dlakma postać

$$q = 0, \implies \min(m, n) \ge k \ge \max(m, n).$$
 (E.26)

Jeśli $m \neq n$ to oczywiście nie może on być spełniony przez jakąkolwiek liczbę całkowitą k. A więc wtedy całka po lewej (E.25) znika. Jedynie dla przypadku m = n możliwe jest k = m. Łatwo sprawdzić, że wtedy odtwarza się całka ortogonalizacyjna (E.14).

Przypadek szczególny: $\alpha = \beta$, m = n oraz $q = j \ge 0$ – całkowite

W konkretnych zastosowaniach potrzebujemy całek, w których $\alpha = \beta$, m = n oraz q jest nieujemną liczbą całkowitą $q = j \ge 0$. Wówczas $k_{min} = m - j$, zaś $k_{max} = m$. Ze wzoru (E.25) otrzymujemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha+j} \ e^{-x} \left[L_{m}^{(\alpha)}(x) \right]^{2} = \sum_{k=m-j}^{m} \frac{\Gamma(\alpha+j+k+1)}{k!} \left(\begin{array}{c} j \\ m-k \end{array} \right)^{2}, \tag{E.27}$$

Wygodnie jest wprowadzić nowy indeks sumowania s = k + j - m, który przebiega zbiór (0, 1, 2, ..., j). W ten sposób całka (E.27) przybiera postać

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha+j} \ e^{-x} \left[L_{m}^{(\alpha)}(x) \right]^{2} = \sum_{s=0}^{j} \ \frac{\Gamma(\alpha+m+s+1)}{(m-j+s)!} \ \left(\begin{array}{c} j \\ s \end{array} \right)^{2}, \tag{E.28}$$

gdzie wykorzystaliśmy również własność symetrii (E.23).

Uzyskana relacja (E.28) jest pożyteczna przy obliczaniu całek zawierających funkcje radialne atomu wodoropodobnego. Bez trudu z (E.28) otrzymujemy całki dla j = 0, 1, 2. Dla j = 0 oczywiście ponownie dostajemy całkę ortogonalizacyjną (E.14). Pomijając bardzo proste obliczenia podajemy dwie następne całki. Całka z j = 1 pojawia się przy normowaniu, natomiast przypadek j = 1 mamy przy obliczaniu wartości oczekiwanej promienia atomu wodoropodobnego. Odpowiednie całki wynoszą

$$\int_{0}^{\infty} dx \, x^{\alpha+1} \, e^{-x} \left[L_{m}^{(\alpha)}(x) \right]^{2} = (2m+\alpha+1) \, \frac{\Gamma(\alpha+m+1)}{m!}$$

$$\int_{0}^{\infty} dx \, x^{\alpha+2} \, e^{-x} \left[L_{m}^{(\alpha)}(x) \right]^{2}$$

$$= \left[(\alpha+1)(\alpha+6m+2) + 6m^{2} \right] \, \frac{\Gamma(\alpha+m+1)}{m!}.$$
(E.29a)
(E.29b)

Zwróćmy uwagę, że dla wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych mamy $\alpha = 2l + 1$ oraz m = n - l - 1. Wobec tego,

$$\int_{0}^{\infty} dx \, x^{2l+2} \, e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^{2} = 2n \, \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \tag{E.30a}$$
$$\int_{0}^{\infty} dx \, x^{2l+3} \, e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^{2} = 2\left(3n^{2} - l(l+1)\right) \, \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \tag{E.30b}$$

Przypadek szczególny $\alpha = \beta$, m = n oraz q < 0

Ponownie korzystamy ze wzoru (E.19), w którym teraz przyjmujemy q = -|q|, przy warunku $|q| < \alpha + 1$. Jak łatwo sprawdzić, symbol Pochhammera i współczynnik dwumianowy spełniają relację

$$\frac{(|q|)_p}{p!} = \begin{pmatrix} |q|+p-1\\p \end{pmatrix}.$$
(E.31)

Uwzględniając powyższą formułę otrzymujemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha - |q|} \ e^{-x} L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{\alpha}(x) = \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{\Gamma(\alpha + k - |q| + 1)}{k!} \\ \times \left(\begin{array}{c} |q| + m - k - 1 \\ m - k \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} |q| + n - k - 1 \\ n - k \end{array} \right),$$
(E.32)

co jest mało pożyteczne, jeśli q jest dowolną liczbą ujemną spełniającą warunek $|q| < \alpha + 1$.

Współczynniki dwumianowe występujące w (E.32) upraszczają się do jedynek, jeśliq=-1.Wówczas z (E.32) dostajemy

$$\int_0^\infty dx \ x^{\alpha-1} \ e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^\alpha(x) \ = \ \sum_{k=0}^{k_{max}} \ \frac{\Gamma(\alpha+k)}{k!},\tag{E.33}$$

gdzie $k_{max} = \min(m, n)$ zgodnie z warunkiem (E.20).

W tym miejscu warto jest przypomnieć pewne, bardzo użyteczne własności współczynników dwumianowych.

Lemat E.1 Dla współczynników dwumianowych z rzeczywistym parametrem λ , zachodzi reguła sumacyjna (zwana sumowaniem równoległym)

$$\sum_{k=0}^{M} \begin{pmatrix} \lambda+k\\ k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda+M+1\\ M \end{pmatrix}.$$
(E.34)

Dowód lematu można w prosty sposób przeprowadzić przez indukcję względem liczby całkowitej M. Relację sumowania równoleg
łego można zapisać przez funkcje gamma:

$$\sum_{k=0}^{M} \frac{\Gamma(\lambda+k+1)}{k!} = \frac{\Gamma(\lambda+M+2)}{(\lambda+1)M!},$$
(E.35)

gdzie czynnik $\Gamma(\lambda + 1)$ się skrócił. Stosując (E.35) (przy $\lambda + 1 = \alpha$) do całki (E.33) otrzymujemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha-1} \ e^{-x} L_{m}^{(\alpha)}(x) L_{n}^{\alpha}(x) = \frac{\Gamma(\alpha + k_{max} + 1)}{\alpha \ (k_{max})!}.$$
(E.36)

W zastosowaniach kwantowo-mechanicznych przydatna nam będzie całka typu (E.36) dla przypadku m = n. W tej sytuacji, ze wzoru (E.36) dostajemy

$$\int_{0}^{\infty} dx \ x^{\alpha - 1} \ e^{-x} \left[L_{m}^{(\alpha)}(x) \right]^{2} = \frac{\Gamma(\alpha + m + 1)}{m! \, \alpha}.$$
 (E.37)

Jeżeli jeszcze położymy $\alpha = 2l + 1$ oraz m = n - l - 1 to wówczas

Część IV ZADANIA DOMOWE

Zadania domowe: Seria 1

Zadanie 1.1. (Macierze Pauliego cz.1)(1.43)

Znaleźć unormowane wektory własne i wartości własne dla operatorów

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Zadanie 1.2. (Macierz \hat{S}_y spinu 1)(1.44) Dany jest wypisany obok operator.

- A.) Zbadać, czy operator ten jest hermitowski.
- B.) Obliczyć wartości własne tego operatora.
- C.) Znaleźć odpowiednie wektory własne.

Zadanie 1.3. (Operatory i ich własności)(1.1) Niech \hat{A} oraz \hat{B} będą operatorami. Sprowadzić do prostszej postaci wyrażenie:

 $\hat{B}^2 + (\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) - \hat{A}^2.$

Zadanie 1.4. (Elementarne własności operatorów)(1.2)

Wykazać, że o ile istnieją operatory odwrotne do operatorów \hat{A} i \hat{B} to spełniona jest relacja $(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$.

Zadanie 1.5. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.3) Wykazać, że:

- A.) Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste.
- **B.)** Wektory własne $|f_1\rangle$ i $|f_2\rangle$ odpowiadające dwóm różnym wartościom własnym są ortogonalne.

Zadanie 1.6. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.4) Zbadać hermitowskość następujących operatorów:

a .)	$\hat{A} + \hat{A}^{\dagger},$	$\mathbf{b}.)$	$\hat{A}\hat{A}^{\dagger},$
c .)	$\hat{A} - \hat{A}^{\dagger},$	d .)	$i(\hat{A} - \hat{A}^{\dagger})$

gdzie \hat{A} jest dowolnym operatorem liniowym.

Zadanie 1.7. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.5) Zbadać hermitowskość następujących operatorów:

gdzie \hat{H} i \hat{K} są dowolnymi operatorami hermitowskimi, zaś $[\cdot, \cdot]$ oraz $[\cdot, \cdot]_+$ oznaczają odpowiednio komutator i antykomutator dwóch operatorów.

 $\hat{S} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0\\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}}\\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$

Zadanie 1.8. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.6)

Niech \hat{H} będzie operatorem hermitowskim, dla którego istnieją operatory odwrotne \hat{H}^{-1} oraz $(\hat{H}^\dagger)^{-1}.$ Udowodnić, że

a.) $(\hat{H}^{\dagger})^{-1} = (\hat{H}^{-1})^{\dagger},$ **b**.) $(\hat{H}^{\dagger})^{-1} = \hat{H}^{-1}.$

Zadanie 1.9. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.9)

Jakie warunki muszą spełniać operatory hermitowskie \hat{K} i \hat{H} , na to, aby operator $\hat{A} = \hat{H} + i\hat{K}$ był operatorem:

- $\mathbf{a}.) \qquad \mathrm{normalnym},$
- **b**.) unitarnym,
- ${\bf c}.) \qquad {\rm spełniającym \ relację}: \left[\hat{A}^{\dagger}, \ \hat{A} \right] \ = \ 2 \hat{C}.$

gdzie \hat{C} jest pewnym ustalonym (znanym) operatorem.

Zadanie 1.10. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.10)

Jaki warunek (warunki) musi spełniać operator hermitowski na to, aby jednocześnie był unitarny. Omówić uzyskane wyniki.

Zadanie 1.11. (Funkcje operatorowe, itp.)(1.35) Zakładamy, że istnieje operator \hat{A}^{-1} odwrotny do danego. Udowodnić przez indukcję, że: $(\hat{A}^n)^{-1} = (\hat{A}^{-1})^n$.

Zadanie 1.12. (Funkcje operatorowe, itp.)(1.36) Wykazać relację $\hat{A} \hat{B}^n \hat{A}^{-1} = \left(\hat{A} \hat{B} \hat{A}^{-1}\right)^n$.

Zadanie 1.13. (Funkcje operatorowe, itp.) (1.37) Zakładamy, że dla danego operatora \hat{A} istnieje operator $(1 - A)^{-1}$. Pokazać, że

$$(1-A)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} A^n.$$

Zadanie 1.14. (Funkcje operatorowe, itp.)
(1.38) Niech $\hat{A},\ \hat{B}$ operatory. $\xi\in\mathbb{C},$ za
ś $n\in\mathbb{N}.$ Pokazać, że zachodzi związek

$$e^{\xi \hat{A}} \hat{B}^n e^{-\xi \hat{A}} = \left[e^{\xi \hat{A}} \hat{B} e^{-\xi \hat{A}} \right]^n$$

Zadanie 1.15. (Funkcje operatorowe, itp.)(1.39) Udowodnić, że zachodzi następująca relacja operatorowa:

$$e^{\xi \hat{A}} \hat{B} e^{-\xi \hat{A}} = \hat{B} + \xi \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} + \frac{\xi^2}{2!} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} \end{bmatrix} + \frac{\xi^3}{3!} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} \end{bmatrix} + \dots,$$

gdzie $\xi \in \mathbb{C}.$ Zwróćmy uwagę, że relacja ta przypomina rozwinięcie Taylora.

Zadania domowe: Seria 2

Zadanie 2.1. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.11) Niech \hat{A} – hermitowski. Zbadać unitarność operatora $\hat{B} = \exp(i\alpha \hat{A})$, gdzie $\alpha \in \mathbb{C}$.

Zadanie 2.2. (Elementarne własności komutatorów)(1.13) Udowodnić następujące relacje komutacyjne:

gdzie a i b są dowolnymi liczbami zespolonymi.

Zadanie 2.3. (Elementarne własności komutatorów)(1.14) Następujące komutatory sprowadzić do prostszej postaci:

a.) $[(\hat{A} - \hat{B}), (\hat{A} + \hat{B})],$ **b.**) $[(\hat{A} - \alpha), (\hat{B} + \beta)] (\alpha, \beta \in \mathbb{C}),$ **c.**) $[(\hat{A} - \hat{B}), (\hat{A} + \hat{B})]_{\perp},$

gdzie $[\hat{A}, \hat{B}]_{+} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ jest tak zwanym antykomutatorem dwóch operatorów.

Zadanie 2.4. (Elementarne własności komutatorów)(1.15) Obliczyć sumę komutatorów:

 $[[\hat{A}, \ \hat{B}], \ \hat{C}] \ + \ [[\hat{B}, \ \hat{C}], \ \hat{A}] \ + \ [[\hat{C}, \ \hat{A}], \ \hat{B}].$

Zadanie 2.5. (Elementarne własności komutatorów)(1.16) Udowodnić tożsamości operatorowe:

a.) $[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] = [\hat{C}, [\hat{B}, \hat{A}]]$ **b.**) $[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] = [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{C}, \hat{B}\hat{A}].$

Zadanie 2.6. (Przemienność operatorów)(1.17) Niech operator \hat{A} spełnia relację: $[\hat{A}, \hat{A}^{\dagger}] = 1$. Obliczyć komutator: $[\hat{A}^2, \hat{A}^{\dagger}]$.

Zadanie 2.7. (Przemienność operatorów)(1.18) Zbadać przemienność operatorów \hat{A} oraz \hat{B} spełniających kolejno warunki:

a.) $[\hat{A}, \ \hat{B}]_{+} = 2\hat{A}\hat{B};$ **b**.) $\hat{A} = \hat{B}\hat{A}\hat{B}^{-1},$

gdzie $\left[\hat{A},~\hat{B}\right]_{+}~$ jest antykomutatorem.

Zadanie 2.8. (Przemienność operatorów)(1.19)

Niech operator \hat{A} będzie przemienny z operatorami \hat{B} oraz \hat{C} . Obliczyć komutatory:

a.) $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]],$ **b**.) $[\hat{B}^2 + \hat{C}^2, \hat{A}].$

Zadanie 2.9. (Przemienność operatorów)(1.20)

Jakie warunki muszą spełniać operatory \hat{A} oraz \hat{B} na to, aby były przemienne z operatorem: $\hat{C} = \alpha \hat{A} + \beta \hat{B}$, gdzie $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$.

Zadanie 2.10. (Przemienność operatorów)(1.21)

Niech \hat{K} , \hat{H} będą operatorami hermitowskimi, spełniającymi relację komutacyjną: $[\hat{H}, \hat{K}] = \frac{1}{2}i$. Określamy nowy operator $\hat{A} = \hat{H} + i\hat{K}$. Obliczyć komutatory:

a .)	$[\hat{A},\ \hat{A}^{\dagger}],$	$\mathbf{b.)} [\hat{A}, \ \hat{H}],$	$\mathbf{c}.)$	$[\hat{A}, \ \hat{K}],$
d .)	$[(\hat{A} + \hat{A}^{\dagger}), \hat{K}],$	$\mathbf{e.}) [\hat{K}, \hat{A}\hat{A}^{\dagger}],$	f .)	$[\hat{A}, \ \hat{A}\hat{A}^{\dagger}].$

Zadanie 2.11. (Przemienność operatorów)(1.22)

Niech $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. W punkcie a) zakładamy istnienie \hat{B}^{-1} odwrotnego do \hat{B} . Pokazać, że

a.) $[\hat{A}, \hat{B}^{-1}] = 0,$ **b**.) $[\hat{A}, \hat{B}^{n}] = 0.$

Zadanie 2.12. (Pożyteczne relacje komutatorowe)(1.23)

 \hat{A} oraz \hat{B} są pewnymi operatorami. Udowodnić następujące stwierdzenie:

$$\left\{ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} = \gamma, \quad \gamma \in \mathbb{C} \right\} \implies \left\{ \begin{bmatrix} \hat{A}^n, \ \hat{B} \end{bmatrix} = n\gamma\hat{A}^{n-1} \right\}.$$

Zadanie 2.13. (Pożyteczne relacje komutatorowe)(1.24) Pokazać, że zachodzi następująca relacja komutacyjna:

$$[\hat{A}^n, \hat{B}] = \sum_{k=1}^n \hat{A}^{n-k} [\hat{A}, \hat{B}] \hat{A}^{k-1}$$

Zadanie 2.14. (Pożyteczne relacje komutatorowe)(1.25)

Niech $W(x) = \sum_{k=0}^{n} a_k x^k$ oznacza wielomian n-tego stopnia. Wykazać następujące stwierdzenie:

$$\left\{ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} = \gamma, \quad \gamma \in \mathbb{C} \right\} \implies \left\{ \begin{bmatrix} W(\hat{A}), \ \hat{B} \end{bmatrix} = \gamma \frac{dW(A)}{d\hat{A}} \right\}$$

Ostatnia pochodna powstaje przez zróżniczkowanie wielomianu W(x) po zmiennej x, a następnie podstawienie \hat{A} zamiast x.

Zadanie 2.15. (Pożyteczne relacje komutatorowe)(1.26)

Niech funkcja F(z) ma rozwinięcie w szereg $F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$, (szereg Taylora, gdzie a_n są liczbami zespolonymi).

Niech \hat{A} oraz \hat{B} będą dwoma operatorami, których komutator $\hat{C} = \begin{bmatrix} \hat{A}, & \hat{B} \end{bmatrix}$ ma własność

 $\left[\hat{A}, \ \hat{C}\right] = 0 = \left[\hat{B}, \ \hat{C}\right].$

Udowodnić, że:

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] \frac{dF(B)}{d\hat{B}}.$$

gdzie dF(z)/dz = F'(z) jest pochodną funkcji F(z).

Zadania domowe: Seria 3

Zadanie 3.1. (Operatorowy model momentu pędu)(1.42)

Niech operatory hermitowskie $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ spełniają następujące trzy związki komutacyjne:

(i)
$$\begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} = i\hat{C},$$
 (ii) $\begin{bmatrix} \hat{B}, \ \hat{C} \end{bmatrix} = i\hat{A},$ (iii) $\begin{bmatrix} \hat{C}, \ \hat{A} \end{bmatrix} = i\hat{B},$

Definiujemy operator $\hat{T} = \hat{B} + i\hat{C}$. Obliczyć następujące komutatory:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}.) \left[\hat{T}, \ \hat{T}^{\dagger} \right], & \mathbf{b}.) \left[\hat{A}, \ \hat{T} \right], & \mathbf{c}.) \left[\hat{T}^{\dagger}, \ \hat{A} \right], \\ \mathbf{d}.) \left[\hat{A}^2, \ \hat{T} \right], & \mathbf{e}.) \left[\hat{A}, \ (\hat{B}^2 + \hat{C}^2) \right]. \end{aligned}$$

Zadanie 3.2. (Tożsamości Bakera–Hausdorffa)(1.40)

Niech \hat{A} , \hat{B} operatory spełniające relacje komutacyjne: $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 = [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]].$ Pokazać, że:

a.)
$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \exp\left(-\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix}\right),$$

b.) $e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} \exp\left(+\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix}\right).$

Zadanie 3.3. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.7)

Rozważamy przestrzeń $L^2(a, b)$ funkcji całkowalnych w kwadracie na odcinku (a, b) (ściślej, podprzestrzeń funkcji falowych – znikających na brzegach przedziału). W przestrzeni tej mamy iloczyn skalarny

$$\langle f, g \rangle = \int_a^b dx \ f^*(x) \ g(x).$$

Udowodnić, że operator \hat{A}_F działający na tej przestrzeni i polegający na mnożeniu $f\in L^2(a,b)$ przez funkcję F(x)

$$(\hat{A}_F f)(x) = F(x)f(x)$$

jest hermitowski, tj. $\hat{A}_F = \hat{A}_F^{\dagger}$.

Zadanie 3.4. (Hermitowskość i unitarność operatorów)(1.8)

Udowodnić, że operator $-i \frac{d}{dx}$ na przestrzeni $L^2(a, b)$ jest operatorem hermitowskim. Podać pełny dowód (tzn. nie korzystać z żadnych stwierdzeń pomocniczych).

Zadanie 3.5. (Operatory położenia i pędu)(1.27) Znaleźć operator sprzężony do operatora $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$ (działającego w przestrzeni funkcji falowych – funkcji całkowalnych w kwadracie z odpowiednimi warunkami brzegowymi).

Zadanie 3.6. (Operatory położenia i pędu)(1.28) Zbadać przemienność następujących operatorów: $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \frac{d}{dx}$. Zadanie 3.7. (Operatory położenia i pędu)(1.29) Podnieść do kwadratu operator $\hat{A} = \frac{d}{dx} + x$.

Zadanie 3.8. (Operatory położenia i pędu)(1.30) Obliczyć trzecią potęgę operatora $\hat{A} = \frac{d}{dx} + \frac{1}{x}$.

Zadanie 3.9. (Operatory położenia i pędu)(1.31) Obliczyć komutator $[(\hat{Q} + \hat{D}), (\hat{Q} - \hat{D})]$, gdzie $\hat{Q} = x$ oraz $\hat{D} = \frac{d}{dx}$.

Zadanie 3.10. (Operatory położenia i pędu)(1.32) Obliczyć komutator operatorów $\hat{A} = e^{ix}$ oraz $\hat{B} = e^{-ix} \frac{d}{dx}$.

Zadanie 3.11. (Operatory położenia i pędu)(1.33) Porównać operatory: $\hat{A}^2 = \left(x \frac{d}{dx}\right)^2$, oraz $\hat{B}^2 = \left(\frac{d}{dx}x\right)^2$.

Zadanie 3.12. (Operator translacji)(1.41)

Niech \hat{Q} , \hat{P} – operatory hermitowskie położenia i pędu. Spełniają one relację komutacyjną $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$. Na tej podstawie udowodnić, że dla rzeczywistego parametru x zachodzi relacja:

 $\exp\left[\frac{ix}{\hbar}\hat{P}\right]\hat{Q}\,\exp\left[-\frac{ix}{\hbar}\hat{P}\right] = \hat{Q} + x.$

Dlatego też operator $\exp\left[\frac{ix}{\hbar}\,\hat{P}\right]$ by wa nazywany operatorem translacji.

Zadania domowe: Seria 4

Zadanie 4.1. (Prąd prawdopodobieństwa i wartość oczekiwana pędu)(2.5(49))Kwantowo-mechaniczną gęstość prądu prawdopodobieństwa

$$\vec{\mathbf{J}}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \, \nabla \psi(\vec{\mathbf{r}}) - \psi(\vec{\mathbf{r}}) \, \nabla \psi^*(\vec{\mathbf{r}}) \right),$$

po pomnożeniu przez m – masę cząstki, można uważać za gęstość pędu niesionego przez cząstkę (gęstość pędu pola schrödingerowskiego). Wykazać, że wartość oczekiwana pędu cząstki opisywanej funkcją falową $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ wynosi

$$\langle \, {f p} \,
angle \; = \; m \int d^3 r \; {f J}({f r}).$$

Zadanie 4.2. (Analiza funkcji falowej)(3.1(55)) W pewnej chwili czasu cząstka swobodna jest opisana funkcją falową

$$\psi(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{a^2} + ik_o x\right)$$

- A.) Wyznaczyć współczynnik A.
- B.) Wyznaczyć obszar, w którym zlokalizowana jest cząstka.
- C.) Znaleźć gęstość prądu prawdopodobieństwa. (w danej chwili czasu).
- D.) Obliczyć średnie położenie i średni pęd cząstki.

Zadanie 4.3. (Cząstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału)(3.2(56)) Część pierwsza zadania dotyczy metod matematycznych, a druga mechaniki kwantowej.

A.) Udowodnić, że następujące całki nieoznaczone wyrażają się wzorami

$\int dx \sin ax \sin bx$	=	$\frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} -$	$\frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)},$
$\int dx \ \cos ax \cos bx$	=	$\frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} +$	$\frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)},$
$\int dx \sin ax \cos bx$	=	$- \frac{\cos[(a-b)x]}{2(a-b)}$	$- \frac{\cos[(a+b)x]}{2(a+b)}$

Zbadać przypadek gd
y $a \to b.$ Wyniki porównać z elementarnymi całkami z kwadratów funkcji trygonometrycznych.

B.) Za pomocą powyższych całek przedyskutować ortogonalność funkcji własnych energii dla cząstki poruszającej się w nieskończonej (jednowymiarowej) studni potencjału

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & |x| \ge a, \\ 0, & |x| < a. \end{cases}$$

Zadanie 4.4. (Cząstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału)(3.4(58)) W nieskończonej, symetrycznej jamie potencjału znajduje się cząstka w stanie opisanym funkcją falową

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{4}{3a}} \sin^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$$

Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, energii o wartości równej energii stanu podstawowego w jamie. Wykorzystać funkcje znalezione w trakcie ćwiczeń.

Zadanie 4.5. (Cząstka w skończonej, symetrycznej studni potencjału) (QM.23.4.2) Cząstka o masie m znajduje się w symetrycznej, skończonej studni potencjału:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < -a \text{ i } x > a, \\ -V_0 & \text{dla } -a < x < a. \end{cases}$$

Obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki wewnątrz studni. Wykorzystać funkcje znalezione w trakcie ćwiczeń.

Zadanie 4.6. (Cząstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału)(3.5(59)) W nieskończenie głębokiej, symetrycznej studni potencjału znajduje się cząstka w stanie opisanym modelową funkcją falową

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{3}{2a}} \left(\frac{a+x}{a}\right) & \text{dla } -a < x < 0, \\ \sqrt{\frac{3}{2a}} \left(\frac{a-x}{a}\right) & \text{dla } 0 < x < a, \\ 0 & \text{inne } x. \end{cases}$$

- A.) Sporządzić wykres tej funkcji falowej. Czy jest to "dobra" funkcja falowa (tzn. spełnia wszelkie warunki jakie powinna, na to aby być funkcją falową) ? Czy to tylko model "dobrej" funkcji falowej ?
- B.) Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, wartości energii

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$

Uwaga. Wziąć znane już z poprzednich zadań funkcje falowe.

Zadanie 4.7. (Cząstka w niesymetrycznej nieskończonej jamie)(3.6(60))Cząstka o masie *m* znajduje się w polu sił (jednowymiarowym) o potencjale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < x < a, \\ \infty & \text{pozostałe } x. \end{cases}$$

W pewnej chwili czasu funkcja falowa cząstki dana jest wzorem

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax(x-a) & \text{dla } 0 < x < a, \\ 0 & \text{pozostałe } x. \end{cases}$$

A.) Unormować funkcję $\psi(x)$.

- B.) Rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera, tj. znaleźć wartości własne hamiltonianu (dozwolone poziomy energetyczne) oraz odpowiednie funkcje falowe (funkcje własne energii).
- C.) Wyznaczyć prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru energii cząstki (której stan opisuje funkcja $\psi(x)$) otrzymamy E_n – jedną z dozwolonych energii (wartości własnych energii).
- **D.**) Oszacować prawdopodobieństwo P_1 . Skorzystać z informacji we wskazówkach, a nie z kalkulatora. Następnie porównać uzyskany wynik z obliczeniami na kalkulatorze.
- **E.)** Dla podanego stanu $\psi(x)$ znaleźć wartość oczekiwaną energii $\langle E \rangle$.

Wskazówka.

1. Logarytmy naturalne do oszacowań

$$\ln 2 = 0.693147$$
, $\ln 3 = 1.098612$, $\ln 5 = 1.609438$, $\ln \pi = 1.144730$,

2. Rozwinięcie w szereg logarytmu naturalnego

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \qquad \text{dla} \qquad -1 \le x < 1.$$

3. *Mathematica* w obliczeniach symbolicznych podaje

$$\sum_{k=1}^{} \infty \frac{1}{(2k-1)^6} = \frac{\pi^6}{960}, \qquad \qquad \sum_{k=1}^{} \infty \frac{1}{(2k-1)^4} = \frac{\pi^4}{96}.$$

Zadanie 4.8. (Cząstka w niesymetrycznej nieskończonej jamie) (3.7(61))

Cząstka o masie m znajduje się w (jednowymiarowym) polu sił o potencjale (energii potencjalnej)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < x < a \\ \infty & \text{dla } x < 0 \text{ i } x > a \end{cases}$$

W chwili początkowej t = 0 funkcja falowa cząstki dana jest wzorem

$$\psi(x,t=0) = \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{5a}} \sin^3\left(\frac{\pi x}{a}\right) & \text{dla } 0 < x < a \\ 0 & \text{dla } x < 0 \text{ i } x > a \end{cases}$$

- A.) Znaleźć poziomy energetyczne cząstki w jamie potencjału (energie i funkcje falowe).
- **B.)** Znaleźć funkcję falową $\psi(x,t)$ dla czasu t > 0. Wynik uzasadnić. W szczególności obliczyć okres zmian $\psi(x, t)$ w czasie.
- C.) Znaleźć (w funkcji czasu) prawdopodobieństwo wystąpienia stanów o określonej energii.
- **D.**) Obliczyć średnią energię cząstki.

Wskazówki.

$$4\sin^3\alpha = 3\sin\alpha - \sin 3\alpha$$

Zadania domowe: Seria 5

Zadanie 5.1. (Cząstka w nieskończonej, symetrycznej jamie potencjału (3.3(57)) Jednowymiarowa, nieskończenie głęboka studnia potencjału mieści się w przedziale $x \in (-a, +a)$. W jamie tej znajduje się cząstka o masie m w stanie opisanym funkcją falową, którą modelujemy w następujący sposób

$$u(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} & \text{dla} & -a < x < 0\\ 0 & \text{dla} & 0 < x < a \end{cases}$$

Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, energii o wartości wynoszącej $E_n = (n^2 \hbar^2 \pi^2)/(8ma^2)$. Otrzymany wynik przedyskutować. W jamie takiej mamy dwa typy unormowanych funkcji falowych

dla n = 2k - 1
dla n = 2k - 1

$$\psi_{2k-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{(2k-1)}{2a}\pi x\right)$$

dla n = 2k
 $\psi_{2k}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{2k}{2a}\pi x\right)$

Zadanie 5.2. (Transmisja i odbicie na skończonym skoku potencjału (3.12(66)))

A.) Niech cząstce o masie *m* odpowiada fala płaska: $\psi(x) = Ae^{ikx}$. Obliczyć i przedyskutować prąd prawdopodobieństwa odpowiadający tej cząstce.

B.) Cząstka o masie m porusza się w jednowymiarowym polu o potencjale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla} & x < 0, \\ V_0 & \text{dla} & x > 0 & (V_0 > 0). \end{cases}$$

Załóżmy, że energia cząstki jest większa niż skok potencjału, tzn. $E > V_0$. Cząstka porusza się z lewa na prawo (tj. od ujemnych, w kierunku dodatnich x-ó). Przedyskutować funkcje falową cząstki.

C.) Jakie jest prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę (współczynnik przejścia), a jakie prawdopodobieństwo (współczynnik) odbicia.

Zadanie 5.3. Pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności (3.13(67))

Rozważamy jednowymiarowy pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności w pewnej chwili czasu (dlatego nie zaznaczamy wyraźnie zależności od czasu):

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{\hbar|\lambda|}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\hbar|\lambda|} + \frac{ib}{\hbar}(x-a)\right]$$

A.) Przeprowadzić normowanie (wyznaczyć stałą A).

B.) Obliczyć średnie położenie $\langle \hat{x} \rangle$.

C.) Obliczyć średni kwadrat położenia $\langle \hat{x}^2 \rangle$.

D.) Obliczyć średni pęd $\langle \hat{p} \rangle$.

E.) Obliczyć średni kwadrat pędu $\langle \hat{p}^2 \rangle$.

F.) Skonstruować dyspersje $\sigma^2(x)$ oraz $\sigma^2(p)$. Przekonać się, że zasada nieoznaczoności jest rzeczywiście minimalizowana.
Odp. $A = (\hbar |\lambda| / \pi)^{1/4}$. $\langle \hat{x} \rangle = a$. $\langle \hat{p} \rangle = b$. $\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\hbar |\lambda|}{2} + a^2$. $\langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2|\lambda|} + b^2$.

Zadanie 5.4. *("Połówka" potencjału oscylator (4.5(72))

Znaleźć poziomy energetyczne i funkcje falowe cząstki o masie m w polu o energii potencjalnej $\begin{cases}
\infty & \text{dla } r \leq 0
\end{cases}$

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{dia } x \leq 0\\ \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 & \text{dia } x > 0 \end{cases}$$

Potencjał ten (a ściślej energię potencjalną) można by nazwać "połówką" potencjału kwantowo--mechanicznego oscylatora harmonicznego.

Zadanie 5.5. (Efekt Starka dla jednowymiarowego oscylatora (4.3(70))

Znaleźć i przedyskutować funkcje falowe i poziomy energetyczne dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω . Cząstka oscylatora ma ładunek elektryczny q i znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu E_0 . Przyjąć potencjał pola elektrycznego w postaci $\varphi = -E_0 x$. Jest to tzw. efekt Starka dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.

Zadanie 5.6. (Elementy macierzowe \hat{x}^2 oraz \hat{p}^2 dla oscylatora harmonicznego (B.4))

Rozważamy kwantowo-mechaniczny (jednowymiarowy) oscylator harmoniczny. W czasie ćwiczeń podano, że element macierzowy kwadratu operatora położenia ma postać

$$\langle k \, | \, \hat{x}^2 \, | \, n \, \rangle \; = \; \frac{\hbar}{m\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \, \delta_{k,n} \; + \; \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \, \delta_{k,n-2} \; + \; \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \, \delta_{k,n+2} \right],$$

zaś element macierzowy kwadratu operatora pędu to

$$\langle k \, | \, \hat{p}^2 \, | \, n \, \rangle = m \omega \hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \, \delta_{k, \, n} - \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \, \delta_{k, \, n-2} - \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \, \delta_{k, \, n+2} \right]$$

Przeprowadzić pełne rachunki prowadzące do powyższych rezultatów.

Zadanie 5.7. (Wartości oczekiwane i dyspersja energii dla stanu superponowanego (B.5)) Niech funkcje falowe $\varphi_1(\vec{\mathbf{r}})$ oraz $\varphi_2(\vec{\mathbf{r}})$ będą funkcjami własnymi hamiltonianu pewnego układu fizycznego

$$\hat{H}\varphi_k(\vec{\mathbf{r}}) = E_k \varphi_k(\vec{\mathbf{r}}), \qquad k = 1, 2, \qquad E_1 \neq E_2.$$

Funkcje te są ortonormalne, tj.
 $\langle\,\varphi_j\,|\,\varphi_k\,\rangle=\delta_{jk}.$ Niech teraz funkcja falowa opisująca stan układu będzie superpozycją

$$\psi(\vec{\mathbf{r}},t) = \beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1(\vec{\mathbf{r}}) + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2(\vec{\mathbf{r}}),$$

gdzie $\omega_k = E_k/\hbar,$ zaś (w ogólności zespolone) współczynniki spełniają warunek $|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1.$

- **A.**) Zbadać i przedyskutować normowanie funkcji falowej $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$.
- **B.)** Jakie wyniki będą dawać pojedyncze pomiary energii układu, jeśli jest on przygotowany w stanie opisywanym przez funkcję falową $\psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$.
- C.) Obliczyć $\langle E \rangle$ wartość oczekiwaną energii uzyskaną w długiej serii pomiarów.
- **D.)** Obliczyć $\sigma^2(E)$ odpowiednią dyspersję energii.
- **E.)** Kiedy dyspersja $\sigma^2(E) = 0$?

Zadanie 6.1. (Superpozycja stanów oscylatora (4.1 (68)) Oscylator harmoniczny jest opisany hamiltonianem

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

a jego (unormowane) funkcje własne oznaczamy prze
z $\psi_n(x).$ W chwili początkowej funkcja falowa oscylatora była dana wzorem

$$\psi(x, t = 0) = \cos \theta \,\psi_0(x) + \sin \theta \,\psi_1(x) \qquad \text{gdzie} \quad \theta \in (0, \pi).$$

- **A.**) Znaleźć funkcję falową oscylatora dla późniejszych chwil czasu t > 0.
- **B.)** Obliczyć wartości oczekiwane energii $\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, oraz dyspersję $\sigma^2(E) = \langle E^2 \rangle \langle E \rangle^2$.

C.) Zbadać zależność od czasu wartości oczekiwanej $\langle x \rangle_t$.

Wskazówka. Element macierzowy operatora położenia \hat{x} dany jest wzorem

$$\langle \psi_k | \hat{x} | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n+1} \,\delta_{k,n+1} + \sqrt{n} \,\delta_{k,n-1}\right).$$

Zadanie 6.2. (Potencjał jednowymiarowy $V(x) = V_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$ (1.2(B.2)) Cząstka o masie *m* porusza się w jednowymiarowym polu o energii potencjalnej

$$V(x) = V_0 \left(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x} \right),$$

gdzie V_0 oraz α to rzeczywiste stałe dodatnie.

- **A.**) Przedyskutować przebieg funkcji V(x) i sporządzić jej wykres.
- **B.)** Wybierając nową zmienną $y=e^{-\alpha x}$ skonstruować odpowiednie (stacjonarne) równanie Schrödingera

$$y^2 \frac{d^2 \psi(y)}{dy^2} + y \frac{d \psi(y)}{dy} - \beta^2 (y^2 - 2y) \psi(y) + \mathcal{E} \psi(y) = 0,$$

gdzie wprowadzono oznaczenia

$$\beta = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 \alpha^2}}$$
 oraz $\mathcal{E} = \frac{2mE}{\hbar^2 \alpha^2}.$

- C.) Przedyskutować zachowanie asymptotyczne. Pokazać, że dla $y \to \infty$ funkcja falowa zachowuje się jak $\psi(y) \approx e^{-\beta y}$. Natomiast dla $y \to 0$ mamy $\psi(y) \approx y^{\pm \sqrt{-\varepsilon}}$,
- **D.)** Ograniczyć analizę do stanów związanych, dla których energia cząstki E < 0. Wówczas $\mathcal{E} = -\lambda^2$, przy czym $\lambda = \sqrt{2m|E|/(\hbar^2\alpha^2)}$.
- **E.)** Szukać rozwiązania równania Schrödingera w postaci $\psi(y) = y^{\lambda} e^{-\beta y} f(y)$. (Czemu odrzucamy rozwiązanie proporcjonalne do $y^{-\lambda}$?).

F.) Zbudować równanie dla funkcji f(y)

$$y^2 \frac{d^2 f(y)}{dy^2} + \left[(2\lambda + 1)y - 2\beta y^2 \right] \frac{d f(y)}{dy} + 2\beta y \left(\beta - \frac{1}{2} - \lambda \right) f(y) = 0,$$

Szukać jego rozwiązania za pomocą rozwinięcia w szereg. Prowadzi to do warunku rekurencyjnego

$$a_{n+1} = 2\beta \frac{n+\lambda+\frac{1}{2}-\beta}{(n+1)(2\lambda+n+1)} a_n$$

Jak wyznaczymy stałą a_0 .

G.) Przedyskutować konieczność urywania się szeregu. Z warunku na urywanie się szeregu

$$n + \lambda - \beta + \frac{1}{2} = 0$$
, gdzie $n \in \mathbb{N}$,

otrzymać warunek istnienia stanów związanych. Przedyskutować liczbę stanów związanych mogących istnieć w badanej jamie potencjału.

H.) Z warunku na urywanie się szeregu otrzymać warunek kwantowania energii

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 \alpha^2}} - \left(n + \frac{1}{2}\right) \right]^2$$

I.) Wracając do zmiennej x wypisać i omówić funkcje falowe.

Zadanie 6.3. (Potencjał jednowymiarowy $V(x) = V_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$ (1.2(B.2)) W poprzednim zadaniu założyć, że w studni potencjalnej jest bardzo wiele poziomów związanych, to znaczy spełniony jest warunek

$$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2\alpha^2}} \gg 1.$$

Przedyskutować (w przybliżeniu) energie kilku najniżej położonych stanów, to jest stanów dla których liczba kwantowa n jest niewiele większa od jedności. Zestawić uzyskane wyniki z rezultatami dotyczącymi oscylatora harmonicznego.

Zadanie 6.4. (Oscylator harmoniczny)

Znaleźć energie własne i odpowiednie funkcje własne dla standardowego kwantowo–mechanicznego oscylatora harmonicznego. Posłużyć się metodą konfluentnego równania hipergeometrycznego. Metoda ta jest przedstawiona w skrypcie, więc nie powinna sprawiać trudności.

Zadanie 6.5. (Pewne własności wielomianów Hermite'a)

Wielomiany Hermite'a definiujemy za pomocą wzoru Rodriguesa lub poprzez funkcję tworzącą

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$
 lub $e^{-s^2 + 2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x).$

Korzystając z tych zależności udowodnić następujące relacje rekurencyjne

A.
$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - \frac{d}{dx}H_n(x).$$

B. $\frac{d}{dx}H_n(x) = 2nH_{n-1}(x).$
C. $H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x).$

Zadanie 7.1. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu (5.1(75)) Z definicji orbitalnego momentu pędu : $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}$. Na tej podstawie wykazać, że:

A.) zachodzą relacje komutacyjne:

$$\begin{bmatrix} \hat{L}_k, \ \hat{x}_j \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{kjm}\hat{x}_m$$
$$\begin{bmatrix} \hat{L}_k, \ \hat{p}_j \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{kjm}\hat{p}_m$$

B.) Wiedząc, że $\begin{bmatrix} \hat{L}_j, \ \hat{L}_k \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{L}_m$, sprawdź, że $\begin{bmatrix} \vec{\mathbf{L}}^2, \ \hat{L}_k \end{bmatrix} = 0$.

C.) Posługując się wynikiem punktu B) pokaż, że $\begin{bmatrix} \hat{L}_1^2, \ \hat{L}_3^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{L}_3^2, \ \hat{L}_2^2 \end{bmatrix}$.

Zadanie 7.2. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu (5.2(76)) Obliczyć komutatory

$$\left[\hat{L}_{k}, \, \hat{\mathbf{p}}^{2}\right], \qquad \left[\hat{L}_{k}, \, \hat{\mathbf{r}}^{2}\right], \qquad \left[\hat{L}_{k}, \, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right].$$

gdzie L_k jest operatorem *k*-tej składowej momentu pędu, $\hat{\vec{\mathbf{p}}}^2$ oraz $\hat{\vec{\mathbf{r}}}^2$ to kwadraty operatorów pędu i położenia. Przyjąć za znane następujące relacje komutacyjne:

$$\begin{bmatrix} \hat{L}_j, \ \hat{x}_k \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{x}_m$$
 oraz $\begin{bmatrix} \hat{L}_j, \ \hat{p}_k \end{bmatrix} = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{p}_m$

Zadanie 7.3. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu (5.3(77)) Niech $F(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})$ będzie skalarną funkcją trzech skalarów r^2 , p^2 oraz $\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{p}}$. Udowodnić następującą

Niech $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ będzie skalarną funkcją trzech skalarów r^2 , p^2 oraz $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$. Udowodnić następującą relację komutacyjną.

$$[L_i, F(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})] = 0$$

gdzie L_i jest operatorem *i*-tej składowej orbitalnego momentu pędu. Przyjąć za znane następujące relacje komutacyjne:

$$[L_j, x_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}x_m,$$
 oraz $[L_j, p_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}p_m.$

Zadanie 7.4. (Wartości oczekiwane składowych orbitalnego momentu pędu (5.6(80)) Obliczyć średnią wartość kwadratu z-owej składowej orbitalnego momentu pędu (a więc dla obserwabli L_z^2) dla cząstki, której stan opisany jest przez funkcję falową

$$\psi(\varphi) = \sqrt{\frac{4}{3\pi}} \sin^2 \varphi, \qquad \text{przy czym} \quad \varphi \in [0, 2\pi].$$

Zadanie 7.5. (Komutatory dla ogólnego momentu pędu (5.7(81))

Niech $\vec{\mathbf{J}} = (J_1, J_2, J_3)$ będzie operatorem momentu pędu, oraz $J_{\pm} = J_1 \pm i J_2$. Korzystając jedynie z kanonicznej relacji komutacyjnej

 $\left[J_a, J_b \right] = i\hbar\varepsilon_{abc}J_c,$

udowodnić poniższe związki komutacyjne

A.) $[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm};$ B.) $[J_+, J_-] = 2\hbar J_3;$ C.) $\left[\vec{J}^2, J_{\pm}\right] = 0;$ D.) $\left[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{J}\right] = -i\hbar \left(\vec{a} \times \vec{J}\right),$ gdzie wektor \vec{a} komutuje z $\vec{J};$ E.) $\left[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{b} \cdot \vec{J}\right] = i\hbar \vec{J} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right)$ gdzie wektory \vec{a} i \vec{b} komutują z $\vec{J}.$

Zadanie 7.6. (Komutatory dla ogólnego momentu pędu (5.8(82)) Niech $\vec{\mathbf{J}} = (J_x, J_y, J_z)$ będzie operatorem momentu pędu.

A.) Niech $\vec{\mathbf{J}} = (J_x, J_y, J_z)$ będzie operatorem momentu pędu. Wykazać równość komutatorów

$$[J_x^2, J_y^2] = [J_z^2, J_x^2].$$

- **B.**) Niech $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$ będzie operatorem momentu pędu dla $j = s = \frac{1}{2}$, to jest spinu $\frac{1}{2}$. Wypisać macierze operatorów J_x^2 , J_y^2 , J_z^2 oraz $\vec{\mathbf{J}}^2$ dla tego przypadku.
- C.) Pokazać, że dla spinu $s=\frac{1}{2}$ (jak w poprzednim punkcie) elementy macierzowe

$$\langle s = \frac{1}{2}, m_s \mid \left[J_x^2, \ J_y^2 \right] \mid s = \frac{1}{2}, m_s' \rangle = 0 = \langle s = \frac{1}{2}, m_s \mid \left[J_z^2, \ J_x^2 \right] \mid s = \frac{1}{2}, m_s' \rangle$$

znikają, i to niezależnie od wartości liczb kwantowych m_s i m'_s .

Zadanie 7.7. (Pewne własności operatorów momentu pędu (5.9(83)) Udowodnić następujące relacje dla operatora momentu pędu:

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \frac{1}{2} \left(J_+ J_- + J_- J_+ \right) + J_3^2, \qquad J_{\mp} J_{\pm} = \vec{\mathbf{J}}^2 - J_3 \left(J_3 \pm \hbar \right),$$

gdzie $J_{\pm} = J_1 \pm i J_2$.

S.Kryszewski

Zadanie 7.8. (Hamiltonian *via* moment pędu (5.12)(86)) Układ fizyczny opisany jest przez operator momentu pędu $\vec{\mathbf{J}}$ (liczba kwantowa j) i ma hamiltonian

$$H = A(J_x^2 + J_y^2) + BJ_z^2$$

gdzie A i B są pewnymi liczbami (jakimi). Znaleźć poziomy energetyczne tego układu. Przedyskutować ewentualne degeneracje poziomów energetycznych.

Zadanie 8.1. (Operatory "podnoszący" i "opuszczający" (5.10(84)) Niech $\vec{\mathbf{J}}$ oznacza operator momentu pędu $\vec{\mathbf{J}} = (J_1, J_2, J_3)$.

A.) Wykazać, że dla $J_{\pm}=J_1\pm iJ_2$ zachodzą relacje komutacyjne

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}, \qquad \left[\vec{\mathbf{J}}^2, J_{\pm} \right] = 0.$$

B.) Na podstawie powyższych relacji komutacyjnych pokazać, że

$$\hat{J}_{\pm} \mid j \mid m \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \mid j \mid m \pm 1 \rangle,$$

gdzie $|j m\rangle$ to stany własne operatorów $\vec{\mathbf{J}}^2$ oraz J_3 .

Zadanie 8.2. (Operatory "podnoszący" i "opuszczający" (5.11(85))

Stany $|j m\rangle$ są stanami własnymi operatorów $\hat{\vec{J}}^2$ oraz \hat{J}_3 . Działanie operatorów \hat{J}_{\pm} na stany $|j m\rangle$ dane jest wzorem

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

Na tej podstawie obliczyć elementy macierzowe

$$\langle j m | \hat{J}_1 | j' m' \rangle, \qquad \langle j m | \hat{J}_2 | j' m' \rangle.$$

Zadanie 8.3. (Całka do harmonik sferycznych (5.13(87)) Rozważamy całkę pojawiającą się przy normowaniu harmonik sferycznych

$$I_n(p) = \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right)^n \qquad \text{dla } n \text{ całkowitego}$$

Udowodnić, że zachodzi relacja rekurencyjna

$$I_n(p) = p^2 \frac{2n}{2n+1} I_{n-1}(p)$$

Na tej podstawie wyprowadzić wzór

$$I_n(p) = p^{2n+1} \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} = p^{2n+1} \frac{2^n n!}{(2n+1)!!} = p^{2n+1} \frac{(2^n n!)^2}{(2n+1)!}$$

Czy analogiczna relacja zachodzi dla wykładnika $n=k+\frac{1}{2},$ a więc połówkowego.

Zadanie 8.4. (Operator przy obrotach 5.15(89))

Przy obrotach układu współrzędnych o kąt φ wokó
łk-tejosi operatory transformują się według wzoru

$$\hat{A}' = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right)\hat{A}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right)$$

gdzie \hat{A} oraz \hat{A}' operator przed i po obrocie.

A.) Pokazać, że dla operatorów skalarnych zachodzi

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right)\hat{A}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) = \hat{A}$$

t.j. operator skalarny jest niezmienniczy przy obrotach.

B.) Udowodnić, że dla operatorów wektorowych $\hat{\vec{\mathbf{A}}} = (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$ mamy

$$\hat{A}'_{n} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_{k}\varphi\right)\hat{A}_{n}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_{k}\varphi\right) = \hat{A}_{n}\left[\delta_{kn} + (1-\delta_{kn})\cos\varphi\right] + \sum_{m=1}^{3}\epsilon_{knm}\hat{A}_{m}\sin\varphi$$

Wskazówka. Założyć, że dla operatorów skalarnych: $[\hat{J}_k, \hat{A}] = 0$. Natomiast dla operatorów wektorowych: $[\hat{J}_k, \hat{A}_n] = i\hbar\epsilon_{knm}\hat{A}_m$. Posłużyć się tożsamością operatorowA

$$\exp(\xi \hat{A})\hat{B}\exp(-\xi \hat{A}) = \hat{B} + \frac{\xi}{1!} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} + \frac{\xi^2}{2!} \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \begin{bmatrix} \hat{A}, \ \hat{B} \end{bmatrix} \end{bmatrix} + \dots$$

W rozwinięciach wygodnie jest rozważać oddzielnie parzyste i nieparzyste człony.

Zadanie 8.5. (Stan $|jm\rangle$ przy obrotach (5.16(90))

Wykazać, że jeżeli $|j,m\rangle$ jest wektorem własnym operatorów $\hat{\vec{J}}^2$ oraz \hat{J}_3 odpowiadającym wartościom własnym j oraz m, to wektor

$$\exp\left(-rac{i}{\hbar}\hat{J}_{3}arphi
ight)\exp\left(-rac{i}{\hbar}\hat{J}_{2} heta
ight)\left|j,m
ight
angle$$

jest wektorem własnym operatorów $\hat{\vec{J}}^2$ oraz $\hat{J}_{\vec{n}} = \hat{\vec{J}} \cdot \tilde{n}$ (gdzie wektor jednostkowy \vec{n} jest określony jako $\vec{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$) należącym do tych samych wartości własnych. Wskazówka. Wygodnie jest wykorzystać wyniki poprzedniego zadania.

Zadanie 9.1. (Wartości oczekiwane $\langle r^n \rangle$ dla stanu podstawowego 6.2(93))

Elektron znajduje się w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym (spin elektronu zaniedbujemy). Odpowiednia funkcja falowa ma postać

 $\psi_{100}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi)$

przy czym radialna funkcja falowa $R_{10}(r)$ i harmonika sferyczna dane są wzorami

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right), \qquad \qquad Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}.$$

- **A.)** Obliczyć ogólne wyrażenie dla $\langle r^n \rangle$.
- **B.)** Obliczyć dyspersję odległości elektronu od jądra: $\sigma^2(r) = \langle r^2 \rangle \langle r \rangle^2$.
- C.) Jaka jest najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od środka atomu? Odpowiedź uzasadnić.

Wskazówka.

$$\int_0^\infty dx \ x^n \ \exp(-ax) \ = \ \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 9.2. (Moment pędu i pęd radialny 6.5(96))

Elektron znajduje się w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym (spin elektronu zaniedbujemy). Odpowiednia funkcja falowa ma postać

$$u_{100}(\vec{\mathbf{r}}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) \quad \text{przy czym} \quad R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right)$$

- A.) Obliczyć średnią wartość kwadratu momentu pędu $\langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle$.
- **B.**) Obliczyć średnią wartość rzutu momentu pędu na oś z: $\langle \hat{L}_z \rangle$.
- C.) Radialna składowa pędu jest w mechanice kwantowej zdefiniowana wzorem

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$$

Obliczyć średnią wartość
 $\langle \hat{p}_r \rangle$ dla elektronu w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym.

Zadanie 9.3. (Konstrukcja funkcji falowej i moment pędu 6.6(97))

Stan elektronu w atomie wodoru, (bez uwzględniania spinu) opisywany jest funkcją falową

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = A \exp\left(-\frac{r}{a}\right) (x+y+z)$$

gdzie a jest pewną stałą (jaki jest jej wymiar ?), natomiast A to stała normalizacyjna.

- A.) Rozłożyć powyższą funkcję falową na część radialną i kątowa, przy czym każda część ma być oddzielnie unormowana.
- **B.)** Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że zmierzony w tym stanie kwadrat momentu pędu i rzut momentu pędu na oś z wynoszą odpowiednio: $2\hbar^2$ oraz 0.

Wskazówka. Pierwsze harmoniki sferyczne są następujące. Dla l = 0 mamy jedynie możliwe m = 0. Natomiast dla l = 1 mamy trzy możliwe wartości m = -1, 0, 1. Wobec tego

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \qquad Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \qquad Y_{1,\pm 1}(\theta,\varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin\theta,$$

Pożyteczna też jest całka oznaczona

$$\int_0^\infty dx \ x^n \ e^{-ax} = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 10.1. (Równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa w polu elektromagnetycznym (7.1(100))

Hamiltonian cząstki bezspinowej o masi
emi ładunku qw polu elektromagnetycznym opisywanym potencjałami
 $(\vec{\mathbf{A}},\phi)$ ma postać

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{i\hbar q}{2m} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{q^2}{2m} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi$$

Udowodnić, że gęstość prawdopodobieństwa $\rho=\psi\psi^*$ i gęstość prądu prawdopodobieństwa spełniają równanie ciągłości

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\mathbf{j}} = 0 \qquad \text{gdzie} \quad \vec{\mathbf{j}} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \right) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \psi \psi^*$$

Uwaga. Rozwiązanie zadania można znaleźć w skrypcie.

Zadanie 10.2. (Niezmienniczość gęstości i prądu prawdopodobieństwa przy transformacji cechowania (7.2(101))

Transformacja cechowania potencjałów polega na dokonaniu zamian

$$\vec{\mathbf{A}} \longrightarrow \vec{\mathbf{A}}' = \vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad \phi \longrightarrow \phi' = \phi + \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

Wykazać, że gęstość i prąd prawdopodobieństwa są niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów jeśli wraz ze zmianą potencjałów dokonujemy zmiany (cechowania) funkcji falowej

$$\psi \longrightarrow \psi' = \exp\left[i \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)\right]$$

gdzie $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}})$ jest funkcją falową badanej cząstki. **Uwaga.** Rozwiązanie zadania można znaleźć w skrypcie.

Zadanie 10.3. (Niezmienniczość r. Schröd. przy transformacji cechowania (7.3(102)) Rozważając hamiltonian

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{i\hbar q}{2m} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{q^2}{2m} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi$$

dokonać jego transformacji wynikającej z transformacji cechowania potencjałów według wzorów

$$\vec{\mathbf{A}} \longrightarrow \vec{\mathbf{A}}' = \vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t), \qquad \phi \longrightarrow \phi' = \phi + \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

Sprawdzić, że równanie Schrödingera dla nowego hamiltonianu i dla nowej funkcji falowej

$$\psi \longrightarrow \psi' = \exp\left[i \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)\right]$$

redukuje się do postaci sprzed cechowania. Fakt ten oznacza, że równanie Schrödingera jest niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów. **Uwaga.** Rozwiązanie zadania można znaleźć w skrypcie.

S.Kryszewski

Zadanie 10.4. (Cząstka swobodna w stałym polu $\vec{\mathbf{B}}$. Poziomy Landau'a. (7.4(103)) Zbadać funkcje falowe i poziomy energetyczne swobodnej cząstki o masie m i ładunku q poruszającej się w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji $\vec{\mathbf{B}} = (0, 0, B)$.

Wskazówka. Wybrać potencjał wektorowy w postaci $\vec{\mathbf{A}}=(-yB,0,0).$ Trzeba jednak (krótko) omówić taki wybór.

Skorowidz

absorpcja, 266 amplituda prawdopodobieństwa, 45 anomalny efekt Zeemana, 201 atom w polu fali elektromag., 269 cechowanie Coulomba, 270, 271 czas życia stanu wzbudzonego, 280 fala płaska, 270 hamiltonian atomowy, 269 hamiltonian oddziaływania, 270, 272 prawdopodob. absorpcji, 272, 275, 276 prawdopodob. emisji, 272, 275, 276 przybliżenie dipolowe, 273 reguly wyboru, 276 polaryzacja kołowa, 278 polaryzacja liniowa, 277 stosowalność rachunku zaburzeń, 281 współczynnik A Einsteina, 280 współczynniki Einsteina, 279 atom wodoropodobny, 168 średnie $\langle r^s \rangle$, 186 wzór rekurencyjny, 187 degeneracja, 180 funkcje falowe, 170 funkcje radialne, 178 jawne wyrażenia, 183 normowanie, 182 główna liczba kwantowa, 180 hamiltonian, 169 kwantowanie energii, 177 magnetyczna liczba kwantowa, 180 orbitalna liczba kwantowa. 180 promień Bohra, 172 równanie radialne, 170 asymptotyka, 173 rekurencja, 176 rozwiązanie, 171 szereg potęgowy, 174 radialne funkcje falowe, 181 rzędy wielkości, 168 stała struktury subtelnej, 179 stabilność atomu klasyczna, 169 kwantowa, 169 termy atomowe, 181 widmo hamiltonianu, 171 wielomiany Laguerre'a, 182

baza ortonormalna, 31

iloczyn skalarny, 32 norma, 32 bozony, 202 bra, 88 całkowity moment pedu, 214 baza niesprzężona, 219 baza sprzężona, 219 operator obniżający, 216 operator podnoszacy, 216 relacje komutacyjne, 216 wartości własne, 217, 218 wektory własne, 219-222 cechowanie Coulomba, 270 ciągłość prądu prawdopodobieństwa, 21 cząstka swobodna, 116, 309 czas życia stanu wzbudzonego, 280 degeneracja wartości własnych, 37 doświadczenie polaryzacyjne, 8, 283 prawdopodob. absorpcji, 10 prawdopodob. przejścia, 10, 283 trzy polaryzatory, 284 doświadczenie Sterna-Gerlacha, 201 doświadczenie Younga zasada nieonaczności, 330 dodawanie momentów pędu, 214 moment całkowity, 215 baza niesprzężona, 219 baza sprzężona, 219 operator obniżający, 216 operator podnoszący, 216 relacje komutacyjne, 216 wartości własne, 217, 218 wektory własne, 219-222 potrzeba, 214 dualizm korpuskularno-falowy, 6 dyspersja, 46 własności, 47 dyspersja energii dla superpozycji, 317, 319 efekt Zeemana normalny, 198 elektromagnetyczna fala płaska, 270 gęstość energii, 272 natężenie, 272 pole elektryczne, 271

pole magnetyczne, 271

poprzeczność, 271 element macierzowy operatora, 34 emisja spontaniczna, 266 emisja wymuszona, 266 fermiony, 202 funkcja falowa, 13 iloczyn skalarny, 31 interferencja, 20 interpretacja probabilistyczna, 18 norma, 31 normowanie, 19 przestrzeń Hilberta, 30 warunki ciagłości, 29 funkcja falowa środka masy, 166 funkcje operatorowe, 35 gęstość prawdopodobieństwa, 20 hamiltonian, 16, 18, 50 cząstki w polu elektromagnetycznym, 189 efekt Zeemana, 194 harmoniki sferyczne, 150 jawna postać, 153 konstrukcja, 150 normowanie, 151 rekurencja, 153 iloczyn skalarny, 31 interferencja światła, 2 dyskusja falowa, 2 dyskusja korpuskularna, 4 jednowymiarowa studnia potencjału, 289 nieskończona, 289 funkcje falowe, 291 kwantowanie energii, 290 równanie Schrödingera, 289 warunki brzegowe, 290 skończona, 292 poziomy energetyczne, 297 prawdopodobieństwo, 300 równanie Schrödingera, 293 rezonanse, 304 rozwiązania nieparzyste, 296 rozwiązania parzyste, 295 stany rozproszeniowe, 300 stany związane, 293 szerokość rezonansów, 307 warunki ciągłości, 294 współczynnik odbicia, 301, 303 współczynnik transmisji, 301, 303, 307 ket, 88

komutator, 33 konfluentna funkcja hipergeometryczna, 77

mody pola elektromagnetycznego, 263

gestość modów, 264 kwantowanie wektora falowego, 263 moment pedu, 131 iloczyny itp., 135 kanoniczne relacje komutacyjne, 133 klasyczny, 131 kwantowy, 131 relacje komutacyjne, 132, 134 reprezentacja standardowa, 140 wartości własne, 136, 137 wektory własne, 136, 140 nawiasy Poissona i komutatory, 51 i kwantowanie, 51 klasyczne, 51 nierówność Schwartza, 31 normalny efekt Zeemana, 194, 198 człon diamagnetyczny, 198 człon paramagnetyczny, 196 degeneracja, 199 hamiltonian, 194 potencjał wektorowy, 194 poziomy energetyczne, 199 rzędy wielkości, 195 notacja Diraca, 87 obserwable, 93 operator, 89 operator rzutowy, 90 reguly mnemotechniczne, 92 sprzężenie hermitowskie, 88, 91 obserwabla, 38 oddziaływanie spin-orbita, 213 operator hermitowski, 36 ortogonalność wektorów własnych, 36 podstawowe własności, 36 wartości własne, 36 operator liniowy, 32 notacja Diraca, 89 operator pędu, 48 operator położenia, 48 operator rzutowy, 90, 101 operator sprzężony, 34 operatory anihilacji i kreacji, 339 operator liczby cząstek, 339 wartości własne, 339 podsumowanie, 343 relacja komutacyjna, 339 stan próżni, 341 stany n-cząstkowe, 342, 343 własności, 340-343 orbitalny moment pedu, 142 elementy macierzowe, 143 harmoniki sfervczne, 150 inne własności, 142 relacje komutacyjne, 142

reprezentacja położeniowa, 144 wartości i funkcje własne, 148 wartości i wektory własne, 143 współrzędne sferyczne, 145, 146 oscylator harmoniczny, 73 elementy macierzowe, 82, 83, 85 energie i funkcje własne, 79, 81 funkcje własne, 335 funkcje własne inaczej, 336 klasyczny, 73 konfluentna funkcja hipergeometryczna, 77 kwantowanie energii, 334 normowanie, 81 operatory anihilacji i kreacji, 339, 345 elementy macierzowe, 348, 349 energie własne, 346 funkcje własne, 347 stan próżni, 346 równanie różniczkowe, 332 równanie Schrödingera, 74 rekurencja dla szeregu, 333 rozwiązanie przez szereg, 332 wielomiany Hermite'a, 80 zachowanie asymptotyczne, 76 zasada nieoznaczoności, 85, 337 zmienna bezwymiarowa, 75 pakiet falowy, 309 amplituda, 310 gaussowski, 311 amplituda fourierowska, 312 ewolucja czasowa, 313, 314 ped. 311 prąd prawdopodobieństwa, 315 prędkość, 311 rozmywanie, 316 rozpływanie, 315 szerokość, 311 minimalizacja zas. nieoznaczon., 327, 328 wartość $\langle p^2 \rangle$, 325 wartość $\langle p \rangle, 324$ wartość $\langle x^2 \rangle$, 324 wartość $\langle x \rangle$, 324 zasada nieoznaczoności, 329 pomiar efekty interferencyjne, 43 możliwe wyniki, 39 prawdopodobieństwo wyniku, 39 przypadek z degeneracją, 41, 42 redukcja funkcji falowej, 40 pomiar bez stanu pośredniego, 321 interferencia, 321 pomiar i prawdopodobieństwo, 38 pomiar i stany pośrednie, 319, 320 postulaty ewolucja w czasie, 130 obserwable, 126

prawdopodobieństwa, 127, 128 redukcja wektora stanu, 129 wektor stanu, 125 wyniki pomiaru, 126 postulaty de Broglie'a, 12 potencjał centralny klasvczny, 155 hamiltonian, 156 moment pędu, 155 kwantowy, 157 degeneracja, 163 funkcje radialne w zerze, 160 funkcje własne, 158 hamiltonian, 157 liczby kwantowe, 162 moment pędu, 158 podsumowanie, 161 potencjał efektywny, 160 równanie radialne, 159 radialne funkcje falowe, 159 ZZOK, 158 prad prawdopodobieństwa, 20 prawdopodobieństwo przejścia, 248 przestrzeń Hilberta, 30 baza ortonormalna, 31 przybliżenie dipolowe, 273 równanie Kleina-Gordona, 286 równanie Schrödingera, 53 cząstka swobodna, 24 dla jednej czastki, 14 jednowymiarowa studnia potencjału nieskończona, 289 skończona, 293 jednowymiarowe, 287 parzystość, 288 wronskian, 287 oscylator harmoniczny, 74 podstawowe własności, 14 radialne, 159 stacjonarne, 23, 54 uzasadnienie, 15 zachowanie normowania, 54 rachunek zaburzeń stacjonarny, 231 równania dla poprawek, 235 usuwanie degeneracji, 243 bez degeneracji ortogonalność poprawek, 234

ortogonalność poprawek, 234 poprawki drugiego rzędu, 238 problem normowania, 236 podstawowe założenia, 231 poprawki drugiego rzędu, 237 porawki pierwszego rzędu, 235 rozwinięcia perturbacyjne, 233 z degeneracją, 239

formalizm, 240 macierz zaburzenia, 241 podsumowanie, 244 rachunek zaburzeń z czasem absorpcja, 256 emisja, 256 ewolucja amplitud prawdopod., 246 funkcja pomocnicza $f_t(x)$, 252 funkcja pomocnicza $q_t(x)$, 254 istota problemu, 245 podsumowanie, 260 prawdopodobieństwo przejścia, 248, 249 przybliżenie rezonansowe, 255 szerokość rezonansu, 258 warunki stosowalności, 259 założenia, 245 zaburzenie harmoniczne, 250 prawdopodobieństwo przejścia, 251 zaburzenie stałe, 252 radialne funkcje falowe, 159 redukcja funkcji falowej, 40 reguly wyboru, 276 relacja zupełności, 32 reprezentacja pędowa, 112 funkcja falowa, 112 operator pędu, 113 operator położenia, 113 pary fourierowskie, 116 związek z położeniową, 114 reprezentacja położeniowa, 107 definicja, 107 funkcja falowa, 108 funkcje własne pędu, 115 kłopoty interpretacyjne, 117 operator pędu, 111 operator położenia, 109 operatory, 109 ortogonalność i zupełność, 108 pary fourierowskie, 116 zasada odpowiedniości, 111 związek z pedowa, 114 reprezentacje, 94 elementy macierzowe, 100 iloczyn operatorów, 99 iloczyn skalarny, 97 intuicyjne wprowadzenie, 94 normowanie, 97 operatory, 105 ortonormalność i zupełność, 95 pary fourierowskie, 116 projektor, 101 reprezentacje ketów i bra, 96 rozkład spektralny, 102 rozkład Bose-Einsteina, 265 rozkład Plancka, 264 gęstość energii, 266 prawdopodobieństwa, 265

rozkład Bose-Einsteina, 265 rozkład spektralny, 102 podstawowa idea, 10 ruch w polu elektromagnetycznym, 418 klasyczny, 418 cechowanie, 421 cechowanie potencjałów, 419 hamiltonian, 421, 422 potencjał uogólniony, 419, 420 siła Lorentza, 419 kwantowy ciągłość prawdopodobieństwa, 193 hamiltonian, 189 hamiltonian atomowy, 190 hamiltonian diamagnetyczny, 190 hamiltonian paramagnetyczny, 190 niezmienniczość przy cechowaniu, 191 prad prawdopodobieństwa, 193 kwantowy przybliżenie półklasyczne, 189 spin, 202 operatory i spinory, 208, 439 relacje komutacyjne, 202 spinory, 207, 437 teoria Pauliego, 202 współczynnik giromagnetyczny, 202 spin 1/2, 432macierze Pauliego, 204 własności, 205 notacja, 432 obliczanie prawdopodobieństw, 209 operatory orbitalne, 440 spin w dowolnym kierunku, 434 wartości oczekiwane, 436 wartości własne, 434 wektory własne, 434 spinory, 207, 437 sprzężenie ze stanami continuum, 261 złota reguła Fermiego, 262 stała Plancka, 1 stała struktury subtelnej, 179 stacjonarna funkcja falowa normowanie, 57 stacjonarne równanie Schrödingera, 23, 54 ewolucja czasowa, 55 stan stacjonarny wartości oczekiwane, 59 stany continuum, 261 stany rozproszeniowe, 27 stany związane, 27 stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, 182 symetryzacja operatorów, 49 twierdzenie Ehrenfesta, 61 granica klasyczna, 63 twierdzenie o wiriale, 326

układ środka masy, 163 funkcja falowa środka masy, 166 hamiltonian, 165 operator momentu pędu, 164 operatory pędu, 164, 165 operatory położenia, 163 wartość oczekiwana, 46 dla superpozycji, 317 ewolucja czasowa, 60 wartość oczekiwana obserwabli, 44 wektory stanu, 87 wielomiany Hermite'a, 80 całki, 525, 527 funkcja tworząca, 523 relacje rekurencyjne, 523 wzór Rodriguesa, 522, 524 współczynnik A Einsteina, 280 współczynnik giromagnetyczny, 202 współczynnik odbicia, 301 współczynnik transmisji, 301 współczynniki A i B Einsteina, 266 absorpcja, 266 emisja spontaniczna, 266 emisja wymuszona, 266 równowaga we wnęce, 267 rozkład Plancka, 268 współczynniki Clebscha-Gordana, 224 nierówność trójkąta, 225 relacje ortogonalności, 225, 226 relacje rekurencyjne, 227 warunek dla liczby M, 225 wybór fazy, 228 współczynniki Einsteina, 279 złota reguła Fermiego, 262 zagadnienie dwóch ciał, 163 zagadnienie własne dla operatora, 34 zasada nieoznaczoności, 65 średnie i dyspersje, 65 doświadczenie Younga, 330 dyskusja, 68 energia-czas, 71 formalna postać, 67 minimalizacja - pakiet falowy, 327, 328 oscylator harmoniczny, 337 położenie i pęd, 69 warunki minimalizacji, 67 zasada odpowiedniości, 50 zasada superpozycji, 13 ZZOK – zupełny zbiór obserwabli komutujących, 119 - 123