

# Mechanika kwantowa.

*Stanisław Bednarek*

Fizyka Techniczna, semestr letni 2006/2007.

I.

4 Wstęp.

4 Mechanika klasyczna a układy mikroskopowe.

5 Stan układu mikroskopowego.

5 Określone i nieokreślone wielkości fizyczne.

6 Mechanika kwantowa - uwagi wstępne.

6 Funkcja stanu i jej probabilistyczna interpretacja.

7 Zasada superpozycji.

8 Wartości własne i funkcje własne wielkości fizycznych.

9 Wartości średnie (oczekiwane) wielkości fizycznej, operatory.

10 Różne postacie operatorów.

9 Hermitowskie sprzężenie operatora, operatory hermitowskie.

9 Ortogonalność funkcji własnych operatora hermitowskiego.

9 Własności przemienności operatorów. Komutatory.

10 Widmo ciągłe operatora.

II.

14 Postulaty mechaniki kwantowej.

14 Przestrzeń Hilberta.

15 Przykład przestrzeni Hilberta.

16 Uogólnienie definicji operatora sprzężonego po hermitowsku.

17 Reprezentacja położeniowa.

18 Kwantowanie.

18 Nawiasy Poissona.

19 Komutatory.

20 Najprostsze zastosowania. Jedna cząstka w przestrzeni jednowymiarowej.

21

III.

23 Cząstka swobodna.

24 Degeneracja wartości własnych.

24 Liczby kwantowe.

24 Unormowanie funkcji falowych.

25 Operator parzystości.

26 Schodek potencjału.

28 Prostokątna jama potencjału.

IV.

32 Nieskończenie głęboka studnia potencjału.

33 Pudło periodyczności.

33 Oscylator harmoniczny.

34 Przejście do zmiennych bezwymiarowych.

34 Równanie własne oscylatora harmonicznego.

## V.

- 37 Numeryczne rozwiązywanie równania własnego.
- 38 Ciągłe widmo wartości własnych. Jednowymiarowe problemy rozproszeniowe.
- 40 Tunelowanie przez barierę potencjału.

## VI.

- 42 Czas w mechanice kwantowej.
- 42 Zależne od czasu równanie Schroedingera.
- 43 „Spoczywający” pakiet falowy.
- 45 Pakiet falowy z niezerowym pędem.
- 47 „Pakiety falowe” w przypadku widma dyskretnego.
- 48 Uwagi do numerycznych metod rozwiązywania zależnego od czasu równania Schroedingera.

## VII.

- 50 Różne reprezentacje
- 50 Ruch cząstki w jednorodnym polu.
- 51 Reprezentacja pędów.
- 52 Przejście z reprezentacji pędowej do położeniowej.
- 54 Oscylator harmoniczny w reprezentacji liczb obsadzeń.

## VIII.

- 59 Przestrzeń trójwymiarowa.
- 61 Metoda separacji zmiennych.
- 61 Cząstka swobodna w trzech wymiarach.
- 62 Trójwymiarowy oscylator harmoniczny.
- 63 Operator momentu pędu.
- 64 Rzut momentu pędu na wybrany kierunek.
- 65 Wartości własne operatora kwadratu momentu pędu.

## IX.

- 67 Funkcje własne operatora kwadratu momentu pędu.
- 68 Cząstka w polu potencjału o symetrii sferycznej.
- 69 Energia kinetyczna cząstki we współrzędnych sferycznych.
- 70 Cząstka w polu potencjału kulombowskiego. Atom wodoru.
- 71 Degeneracja poziomów energetycznych a symetria problemu.

## X.

- 74 Spin.
- 75 Rachunki przybliżone
- 75 Niezależny od czasu rachunek zaburzeń dla widma nie zdegenerowanego.
- 77 Warunki stosowalności rachunku zaburzeń.
- 78 Rachunek zaburzeń dla blisko położonych poziomów energetycznych, lub w przypadku wystąpienia degeneracji.
- 80 Metoda wariacyjna.

## XI.

- 83 Układy złożone z kilku cząstek.
- 83 Układ cząstek nie oddziaływujących.
- 83 Separacja ruchu środka masy.

- 85 Układy złożone z jednakowych cząstek. Nierozróżnialność.
- 86 Związek symetrii funkcji falowych ze spinem.
- 86 Podział funkcji falowej na część przestrzenną i spinową.
- 87 Atom helu.

## XII.

- 91 Stany wzbudzone układu dwuelektronowego.
- 91 Operator spinu i jego funkcje własne. Macierze Pauliego.
- 94 Funkcja falowa elektronu z uwzględnieniem spinu.
- 95 Funkcja falowa układu dwóch elektronów.
- 96 Stany wzbudzone atomu helu. Oddziaływanie wymienne.
- 97 Stany dwuelektronowe w kropkach kwantowych – dwuelektronowe sztuczne atomy.

## XIII.

- 101 Układy złożone z wielu elektronów. Metoda pola samouzgodnionego.
- 101 Samouzgodniona metoda Hartree.
- 103 Metoda Hartree - Focka.
- 104 Metoda Hartree-Focka w zastosowaniu do sztucznych atomów (kropek kwantowych) o symetrii sferycznej.
- 108 Pojemność kwantowa sferycznej kropki kwantowej.
- 109 Reguła Hunda dla symetrii sferycznej.
- 109 Dwa elektrony w podwójnej pionowo sprzężonej kropce kwantowej. Badanie dokładności metody Hartree-Focka.

## XIV.

- 112 Relatywistyczna Mechanika Kwantowa.
- 115 Hamiltonian relatywistyczny.
- 116 Rozwiązanie równania Diraca dla cząstki swobodnej.
- 117 Cząstka relatywistyczna w zewnętrznym polu magnetycznym.
- 118 Poprawki relatywistyczne do równania Schroedingera.
- 119 Transformacja Lorentza funkcji falowej.

## I.

### **Wstęp.**

Mechanika kwantowa jest podstawowym narzędziem fizyka zajmującego się teorią. Być może ktoś spośród was będzie się zajmował problemami kwantowo-mechanicznymi. Będzie więc musiał pogłębić swoją wiedzę. Podczas semestralnego wykładu niesposób nauczyć się wszystkiego co do swobodnego posługiwania się tym narzędziem jest potrzebne. Dlatego nie mam ambicji “wyczerpania tematu”. Chciałbym, żebyście zaznajomili się z podstawowymi założeniami i dobrze je zrozumieli, opanowali kilka podstawowych metod rachunkowych i uzyskali ogólne, lecz prawidłowe wyobrażenie o mechanice kwantowej. Nie musimy przerobić dużo materiału, ale to co przerobimy musimy zrobić dobrze. Chciałbym, abyście poczuli ducha mechaniki kwantowej. Pytajcie, jeżeli czegoś nie rozumiecie. Zapamiętane niezrozumiałe formuły o nieokreślonym znaczeniu i przeznaczeniu są bezwartościowe. Być może nie na każde pytanie udzielę od razu odpowiedzi. Są w mechanice kwantowej problemy, które zaczyna się rozumieć dopiero wtedy, kiedy się przyzwyczai do używanego formalizmu.

Nasza wyobraźnia ukształtowana w życiu codziennym na zjawiskach klasycznych często zawodzi w zastosowaniu do układów kwantowych. Musicie nauczyć się operować nowymi pojęciami, używać specyficznego języka. Chciałbym ponadto uczulić słuchaczy na zrozumienie mojego języka. Ponieważ ja w swojej codziennej pracy używam aparatu mechaniki kwantowej od wielu lat, mogę nieprawidłowo oceniać co jest oczywiste, a co wymaga wyjaśnienia. Jeżeli więc się zdarzy, że ja uznam coś za sprawę oczywistą, a dla was będzie niezrozumiałą, bardzo proszę abyście przerwali moją wypowiedź i żądali wyjaśnień.

### **Mechanika klasyczna a układy mikroskopowe.**

Mechanika klasyczna bazująca na równaniach dynamiki Newtona załamuje się przy próbie opisu mikroświata. W momencie kiedy metody eksperymentalne osiągnęły możliwość badania układów złożonych z pojedynczych cząstek elementarnych pojawiła się potrzeba stworzenia dla nich całkowicie nowej teorii.

Pierwszym sygnałem nieadekwatności mechaniki i elektrodynamiki klasycznej do opisu mikroświata była nieudana próba opisu atomu wodoru (1913). Wyobrażenie atomu wodoru z krążącym wokół jądra elektronem traktowanym jako cząstka klasyczna nie doprowadziło do poprawnego opisu jego poziomów energetycznych.

Dopiero zaproponowany przez Bohra model wodoru, zakładający ograniczenie stosowalności praw klasycznych pozwolił wytłumaczyć pewne własności mikroukładów, w szczególności widmo absorpcji i emisji światła przez atomy.

Innym bezpośrednim dowodem nie stosowalności fizyki klasycznej do układów mikroskopowych jest doświadczenie z interferencją elektronów (1928) na układzie szczelin. Eksperyment ten pokazuje, że elektrony nie mogą być traktowane jak czysto klasyczne cząstki, gdyż w pewnych warunkach wykazują charakter falowy. Wykazanie falowych własności cząstek dotychczas uważanych jako korpuskularne określiło kierunek poszukiwań i doprowadziło do powstania mechaniki kwantowej - teorii opisującej układy mikroskopowe.

Podobne załamanie teorii klasycznej omawialiśmy w roku ubiegłym przechodząc do mechaniki relatywistycznej. Klasyczne traktowanie obiektów poruszających się z dużymi prędkościami doprowadziło do sprzecznych z doświadczeniem wyników. Musieliśmy uogólnić teorię i uzyskaliśmy nieco inne prawa, które w granicy małych prędkości przechodzą w prawa klasyczne. Jednakże sama konstrukcja teorii relatywistycznej jej filozofia i metody rachunkowe nie uległy zmianie. Wprowadziliśmy tylko inne wyrażenia opisujące wielkości

fizyczne i inne równania ruchu. Tamtą zmianę teorii można by nazwać drobnym zabiegiem kosmetycznym w porównaniu z tym co nas teraz czeka.

Mechanika kwantowa operuje zasadniczo różnym aparatem matematycznym i jest pojęciowo różna od klasycznej.

### **Stan układu mikroskopowego.**

W mechanice klasycznej stan układu mógł być opisany przez podanie położenia i prędkości wszystkich jego elementów w danej chwili. Ewolucja czasowa układu była jednoznacznie określona (z wyjątkiem układów niestabilnych, które pomimo determinizmu wykazują zachowania chaotyczne), można było przewidzieć lub obserwować trajektorie wszystkich ciał (cząstek).

- W układach mikroskopowych próba wyznaczenia trajektorii cząstki zakończy się niepowodzeniem. Ma to związek z zasadniczą różnicą pomiędzy obserwacją układów makro i mikroskopowych. W tym drugim przypadku akt pomiaru zaburza naogół stan układu. Zilustrujmy to przykładem. Poruszające się w przestrzeni ciało makroskopowe możemy np. obserwować oświetlając je światłem i odbierając rozproszone czy odbite od przedmiotu fotony. Pomiaru możemy dokonać w dowolnie krótkich odstępach czasu. Nie zmienia on trajektorii ciała makroskopowego, gdyż przekazywane obserwowanemu przedmiotowi energia i pęd są zaniedbywalnie małe. Podobna metoda zastosowana do obserwacji elektronu powoduje zaburzenie jego stanu. Im dokładniej chcemy określić położenie elektronu tym krótszej fali świetlnej musimy użyć. Oznacza to konieczność użycia wyżej energetycznego fotonu i większe zaburzenie energii i pędu badanego obiektu.

Okazuje się, że nie wszystkie wielkości fizyczne są mierzalne jednocześnie. Im dokładniejszy jest pomiar położenia tym mniej dokładny jest pomiar pędu (prędkości) cząstki. Jest to własność znana jako relacja nieoznaczoności Heisenberga.

Niemożliwość ustalenia trajektorii cząstek tworzących układ zmusza nas do całkowitej zmiany sposobu opisu układów.

- Innym problemem z którym musimy się pogodzić jest niejednoznaczność wyników pomiarowych. W układzie klasycznym różne wyniki otrzymywaliśmy dokonując w różnych chwilach pomiaru wielkości fizycznej, która nie była zachowywana. Jednakże dla dowolnego czasu mogliśmy przewidzieć chwilowe jej wartości i wyniki pomiarów wykonywanych w krótkich odstępach czasowych były zbieżne.  
W układach mikroskopowych podczas kilku pomiarów tej samej wielkości fizycznej wykonanych w dowolnie krótkich odstępach czasu możemy uzyskać całkowicie różne wyniki. Jednakże pod pozornym bałaganem ukrywają się pewne prawidłowości. Jeżeli wykonamy serię pomiarów, okaże się że dany wynik pomiarowy pojawia się z określonym prawdopodobieństwem. Jednocześnie (w odróżnieniu od klasycznego chaosu deterministycznego) pojawienie się określonego wyniku jest zupełnie przypadkowe i może być traktowane jako zmienna losowa.

### **Określone i nieokreślone wielkości fizyczne.**

- W pewnych szczególnych stanach prawdopodobieństwo uzyskania tego samego wyniku jest równe 1. Wówczas mówimy, że dana wielkość fizyczna jest w tym stanie określona.
- W stanach w których prawdopodobieństwo jest mniejsze od 1 wielkość fizyczna nie jest określona.

- Istnieją wielkości fizyczne, które mogą być określone w tym samym stanie. Zbiory takich wielkości nazywamy układami zupełnymi wielkości fizycznych. Odgrywają one szczególną rolę, gdyż mogą służyć do klasyfikacji stanów układów kwantowych.

### **Mechanika kwantowa - uwagi wstępne.**

Teorią, która umożliwia przewidywanie i opis zjawisk zachodzących w mikroświecie jest Mechanika kwantowa. W obecnym swoim kształcie jest teorią postulatywną. Podstawowe jej prawa zostały zapostulowane. Nie wynikają z praw mechaniki klasycznej i nie są jej bezpośrednim uogólnieniem. Operują zupełnie innym językiem i aparatem matematycznym. Prawdziwość postulatów potwierdzana jest pośrednio poprzez zgodność przewidywań nowej teorii z wynikami eksperymentalnymi. Podczas ponad stu lat jej stosowania w obecnym sformułowaniu nie zaobserwowano żadnego zjawiska sprzecznego z jej przewidywaniami.

Wykład można by było zacząć od przedstawienia postulatów bez żadnego uzasadnienia, zapoznania słuchaczy z metodami rachunkowymi i przejść do zastosowań. Jednakże stopień abstrakcyjności nowej teorii powoduje zazwyczaj bunt u słuchaczy, którzy dopóki nie przyzwyczają się do wprawnego posługiwania się nowymi pojęciami oczekują odpowiedzi na szereg pytań dlaczego. W związku z tym wielu wykładowców stara się w pewien sposób uzasadnić wprowadzone postulaty. Można np. posłużyć się analogią do teorii falowej światła i wprowadzić równanie Schroedingera wykorzystując jego podobieństwo do równania fali elektromagnetycznej (w ten sposób powstało schroedingerowskie sformułowanie mechaniki kwantowej). Jednakże bardziej przekonująca wydaje się inna metoda (L.D. Landau, E.M. Lifszyc, Mechanika kwantowa), nie mająca wprawdzie historycznego uzasadnienia, jednakże bardziej mi bliska i spójna z metodą, która w ubiegłym semestrze pozwoliła uzyskać prawa elektrodynamiki z zasady najmniejszego działania.

Postaramy się dojść do postulatów mechaniki kwantowej analizując wymagania stawiane teorii i możliwości matematycznego opisu. Żeby uniknąć nieporozumień chciałbym zwrócić uwagę na sposób postępowania. Wprowadzając nowe pojęcia i analizując ich własności będziemy ograniczać się do żądania spełnienia warunków wystarczających, ich konieczność nie będzie dowodzona. Poszukujemy teorii wystarczającej (niekoniecznie jedynej). Osiągnąwszy cel zapostulujemy jej prawdziwość.

### **Funkcja stanu i jej probabilistyczna interpretacja.**

Zakładamy, że stan układu daje się opisać pewną funkcją (naogół zespoloną), której argumentami są położenia wszystkich cząstek w układzie. Nazywać będziemy ją funkcją stanu (lub funkcją falową):

$$\Psi(q), \quad q = q_1, q_2, \dots, q_N$$

Liczba argumentów funkcji jest zgodna z liczbą stopni swobody. Dla układu cząstek w przestrzeni trójwymiarowej  $N$  odpowiada liczbie cząstek pomnożonej przez trzy.

Naszym zadaniem jest znaleźć równania które musiałyby ta funkcja spełniać i które pozwoliły by ją odnaleźć. Byłyby one w pewnym sensie odpowiednikami równań ruchu w mechanice klasycznej. Jednocześnie poszukujemy sposobów wydobywania informacji o wielkościach fizycznych charakteryzujących układ w stanie opisywanym tą funkcją.

Funkcja stanu powinna mieć interpretację probabilistyczną. Najchętniej zażądalibyśmy by sama funkcja stanu określała prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w wyznaczonym przez jej argumenty punkcie przestrzeni, jednakże przy takim założeniu nie udaje się znaleźć służących do jej poszukiwania równań. Sytuacja znacznie się poprawia kiedy zrezygnujemy z bezpośredniej interpretacji fizycznej samej funkcji falowej i zażądamy, by jej kwadrat modułu wyznaczał gęstość prawdopodobieństwa:

$$\rho(q) = |\psi(q)|^2$$

Wtedy:

$$|\psi|^2 dv, \quad dv = dq_1 dq_2 \dots dq_N$$

oznacza prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w objętości  $dv$  w otoczeniu punktu  $q$ . Naturalnie prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek musi być równe 1. Co narzuca na funkcję stanu warunek:

$$\int_{\Omega} |\psi|^2 dv = 1$$

Całkowanie wykonujemy po objętości całej wyznaczonej przez argumenty przestrzeni  $\Omega$ . Warunek ten nazywamy warunkiem unormowania. Jeżeli znaleziona funkcja falowa tego warunku by nie spełniała należałoby ją pomnożyć przez pewną stałą i w ten sposób zmusić do jego spełnienia.

Dalej żądamy, by przewidywany statystyczny wynik pomiaru dowolnej wielkości fizycznej  $F$  był formą biliniową funkcji stanu. Najogólniejszą postać takiej formy kwadratowej możemy zapisać w postaci całki:

$$\bar{f} = \int_{\Omega} \int_{\Omega} \psi^*(q) F(q, q') \psi(q') dv dv'$$

Gdzie tzw. jądro całkowania  $F$  zależy od wielkości fizycznej, której pomiaru dokonujemy. Zauważmy, że takie żądanie pozostawia swobodę pomnożenia funkcji falowej przez dowolny stały czynnik fazowy  $e^{i\alpha}$ , ponieważ jego zmiana nie jest wykrywalna przy jakimkolwiek pomiarze. Tak więc funkcje falowe różniące się czynnikiem fazowym będą nierozróżnialne.

### **Zasada superpozycji.**

Następnym warunkiem, który narzucimy na zbiór funkcji falowych jest zasada superpozycji. Formułujemy ją następująco:

Jeżeli mamy dwie funkcje falowe  $\psi_1(q)$  i  $\psi_2(q)$  określające dwa różne stany układu, wówczas ich dowolna kombinacja liniowa  $\psi(q) = c_1 \psi_1(q) + c_2 \psi_2(q)$  również opisuje pewien stan tego samego układu. Jednakże jeżeli np. pomiar pewnej wielkości fizycznej w stanie opisywanym funkcją  $\psi_1(q)$  daje wynik 1 z prawdopodobieństwem 1, a w stanie  $\psi_2(q)$  wynik 2 z prawdopodobieństwem 1, to w stanie opisywanym przez funkcję  $\psi(q)$  wynikiem pomiaru będzie 1 lub 2 z prawdopodobieństwami zależnymi od współczynników  $c_1$  i  $c_2$ .

Żądanie spełnienia zasady superpozycji prowadzi do liniowości równań, które będzie musiała spełnić funkcja falowa.



### Wartości własne i funkcje własne wielkości fizycznych.

Założmy, że dokonujemy pomiaru pewnej wielkości fizycznej  $F$ . W wyniku możemy otrzymać z określonym prawdopodobieństwem różne wartości  $f$ . Wartości, które są dopuszczalnymi wynikami pomiaru nazywamy wartościami własnymi wielkości fizycznej, a ich zbiór widmem wartości własnych. Widmo może być ciągłe (w fizyce klasycznej zawsze mieliśmy do czynienia z ciągłym widmem wartości, które mogły przyjmować wielkości fizyczne), lub dyskretne (model Bohra). W przypadku widma dyskretnego wielkość fizyczna może uzyskać tylko niektóre wybrane wartości. Ten drugi rodzaj widma jest charakterystyczny dla mechaniki kwantowej.

Założmy w dalszym ciągu, że mamy do czynienia z dyskretnym widmem wartości własnych. Dopuszczalne wyniki pomiaru wielkości fizycznej oznaczmy przez  $f_n$ , gdzie wskaźnik  $n$  przebiega na ogół nieskończony zbiór liczb naturalnych.

Założmy, że istnieją stany, w których rozważana wielkość fizyczna jest określona i przyjmuje wartości  $f_n$  (w wyniku pomiaru uzyskujemy wartości  $f_n$  z prawdopodobieństwem równym 1). Odpowiadające tym stanom funkcje falowe oznaczmy symbolem  $\psi_n$ . Nazywać je będziemy funkcjami własnymi przynależnymi do wartości własnej  $f_n$ . Zakładamy następnie, że funkcje własne są unormowane:

$$\int |\psi_n|^2 dv = 1$$

Wybermy funkcję falową  $\psi$  (unormowaną) odpowiadającą dowolnemu innemu stanowi. Ponieważ dokonując pomiaru w tym stanie jako wynik pomiaru możemy uzyskać tylko wartości własne mierzonej wielkości fizycznej, funkcja falowa  $\psi$  musi dać się przedstawić w postaci kombinacji liniowej odpowiednich funkcji własnych:

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n$$

Oznacza to, że zbiór funkcji własnych musi stanowić układ zupełny funkcji bazowych w przestrzeni utworzonej przez zbiór wszystkich możliwych funkcji falowych układu.

Ponadto chcieli byśmy by współczynniki rozwinięcia określały prawdopodobieństwo uzyskania odpowiednich wartości własnych jako wyniku pomiarowego.

Możemy zażądać, by prawdopodobieństwo to wyznaczane było przez kwadrat modułu współczynnika rozwinięcia unormowanej funkcji falowej na unormowane funkcje własne.

Jeżeli tak, to prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru jakiegokolwiek wartości własnej musi być oczywiście równe 1, zatem

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (\text{zauważmy, że wtedy } 0 \leq |a_n|^2 \leq 1)$$

Równość tę możemy połączyć z warunkiem unormowania funkcji falowej

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 = \int |\psi|^2 dv,$$

następnie przekształcić korzystając z rozwinięcia  $\psi_n^*$  na funkcje własne:

$$\sum_n a_n^* a_n = \int \psi^* \psi dv = \int \sum_n a_n^* \psi_n^* \psi dv = \sum_n a_n^* \int \psi_n^* \psi dv.$$

Będzie on spełniony jeżeli

$$a_n = \int \psi_n^* \psi dv. \quad (3)$$

Z drugiej strony jeżeli w tym wyrażeniu ponownie skorzystamy z rozwinięcia  $\psi$

$$a_n = \int \psi_n^* \sum_{n'} a_{n'} \psi_{n'} dv = \sum_{n'} a_{n'} \int \psi_n^* \psi_{n'} dv$$



uzyskujemy warunek

$$\int \psi_n^* \psi_n' dv = \delta_{nn'},$$

który oznacza, że funkcje  $\psi_n$  muszą tworzyć ciąg ortonormalny (pamiętamy, że uprzednio uzyskaliśmy warunek, by ciąg ten stanowił bazę zupełną).

### Wartości średnie (oczekiwane) wielkości fizycznej, operatory.

Wiedząc jakie są możliwe wyniki pomiarów (wartości własne  $f_n$ ) i z jakim prawdopodobieństwem wystąpią ( $|a_n|^2$ ), możemy policzyć średnią wartość wyniku wielu pomiarów, która będziemy nazywać wartością oczekiwaną wielkości fizycznej:

$$\bar{f} = \sum_n |a_n|^2 f_n. \quad (1)$$

Ponieważ już wcześniej zażądaliśmy, by przewidywany wynik pomiaru był biliniową formą funkcji falowej, możemy teraz przyrównać do siebie odpowiadające im wyrażenia:

$$\bar{f} = \sum_n |a_n|^2 f_n = \iint \psi^*(q) F(q, q') \psi(q') dV dV'$$

Ostatnią całkę można przepisać w nieco innej postaci:

$$\bar{f} = \int \psi^*(q) \phi(q) dV$$

gdzie jako funkcję  $\phi(q)$  przyjęliśmy:

$$\phi(q) = \int F(q, q') \psi(q') dV'.$$

Wyrażenie to przyporządkowuje funkcji  $\psi(q)$  inną funkcję  $\phi(q)$ . Przyporządkowanie takie można zapisać w uproszczonej postaci definiując tzw. operator:

$$\phi(q) = \hat{F} \psi(q)$$

Operator  $\hat{F}$  odpowiada wielkości fizycznej  $F$ .

Możemy teraz uzyskane na wartość średnią wyrażenie zapisać w nowej postaci:

$$\bar{f} = \int \psi^*(q) \hat{F} \psi(q) dV. \quad (2)$$

Korzystając ze związków (1), (2) i (3) uzyskujemy:

$$\int \psi^*(q) \hat{F} \psi(q) dV = \bar{f} = \sum_n a_n^* a_n f_n = \sum_n \int \psi^* \psi_n a_n f_n dV = \int \psi^* \sum_n a_n f_n \psi_n dV.$$

Tak więc

$$\hat{F} \psi = \sum_n a_n f_n \psi_n.$$

Jeżeli za  $\psi$  przyjmiemy funkcję własną  $\psi_n$  co oznacza, że różny od zera jest tylko jeden współczynnik rozwinięcia, wówczas:

$$\hat{F} \psi_n = f_n \psi_n$$

Jest to tak zwane równanie własne operatora, które zapisujemy w ogólniejszej postaci pomijając wskaźnik  $n$  numerujący wartości i wektory własne:

$$\hat{F} \psi = f \psi.$$

Tak więc wielkości fizycznej  $F$  przyporządkowaliśmy pewien operator  $\hat{F}$ . Wartości własne wielkości fizycznej są rozwiązaniami równania własnego odpowiadającego jej operatora.

### Różne postacie operatorów.

Operator zdefiniowaliśmy jako obiekt przyporządkowujący jednej funkcji inną. Przyporządkowanie zapisaliśmy symbolicznie:

$$\phi(q) = \hat{F}\psi(q)$$

Operatory mogą mieć różny charakter. Poznaliśmy przyporządkowanie

$$\phi(q) = \int F(q, q')\psi(q')dV',$$

które możemy nazwać operatorem całkowym. Podobne przyporządkowanie daje różniczkowanie. Mamy więc całą klasę operatorów różniczkowych, np.:

$$\phi(q) = \frac{\partial}{\partial q}\psi(q), \phi(q) = \frac{\partial^2}{\partial q^2}\psi(q).$$

Można również określić operator, podając jego własności, np. operatorem parzystości nazwiemy przyporządkowanie polegające na zmianie znaku argumentu funkcji:

$$\hat{P}\psi(q) = \psi(-q)$$

### Hermitowskie sprzężenie operatora, operatory hermitowskie.

Operatory, których pojęcie zostało wprowadzone powyżej odgrywają kluczową rolę w formalizmie mechaniki kwantowej. Każdej wielkości fizycznej przyporządkowany zostaje pewien operator. Dlatego warto od razu na wstępie przedyskutować kilka ogólnych jego własności, które są wymuszone przez własności wielkości fizycznych, które operator przedstawia.

Wielkości fizyczne dane są zazwyczaj liczbami rzeczywistymi. Wartości własne wielkości fizycznej, a zatem również operatora, który ją reprezentuje muszą być zatem rzeczywiste.

Wydzielmy więc klasę operatorów posiadającą tę własność.

Dla zadanego operatora  $\hat{F}$  można zdefiniować operator “sprzężony po hermitowsku”  $\hat{F}^+$ , który definiujemy poprzez jego działanie na funkcje falowe. Dla wszystkich dowolnie wybranych funkcji  $\psi$  i  $\phi$  musi być spełniona następująca równość:

$$\left(\int \psi^* \hat{F}\phi dV\right)^* = \int \phi^* \hat{F}^+ \psi dV$$

Korzystając z pojęcia operatora sprzężonego po hermitowsku możemy znaleźć warunek rzeczywistości wartości własnych operatora. Jeżeli wartości własne są rzeczywiste, rzeczywiste muszą być również wartości oczekiwane operatora w dowolnym stanie:

$$\bar{f} = \int \psi^*(q)\hat{F}\psi(q)dV = \bar{f}^* = \left(\int \psi^*(q)\hat{F}\psi(q)dV\right)^*$$

Prawą stronę tego równania możemy przekształcić korzystając z definicji operatora sprzężonego po hermitowsku:

$$\left(\int \psi^*(q)\hat{F}\psi(q)dV\right)^* = \int \psi^*(q)\hat{F}^+\psi(q)dV$$

Zauważmy, że własność rzeczywistości widma wartości własnych będzie posiadał każdy operator, który jest równy sprzężonemu do niego po hermitowsku:

$$F^+ = F$$

Operatory takie nazywamy samosprzężonymi, lub hermitowskimi.

### Ortogonalność funkcji własnych operatora hermitowskiego.

Operatory hermitowskie posiadają również inną własność, której oczekujemy od operatora odpowiadającego wielkości fizycznej. Ich funkcje własne są do siebie ortogonalne. Aby to pokazać wybieramy dwie różne od siebie wartości własne  $f_n \neq f_m$ , i przynależne do nich funkcje własne  $\psi_n$  i  $\psi_m$ . Spełnione być muszą równania:

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n \text{ oraz } \hat{F}\psi_m = f_m\psi_m.$$

Mnożymy odpowiednio obie strony równań przez  $\psi_m^*$  i  $\psi_n^*$ .

$$\psi_m^*\hat{F}\psi_n = f_n\psi_m^*\psi_n \text{ oraz } \psi_n^*\hat{F}\psi_m = f_m\psi_n^*\psi_m.$$

Sprzęgamy w sensie zespolonym obie strony drugiego równania i odejmujemy od pierwszego.

$$\psi_m^*\hat{F}\psi_n - \psi_n^*(\hat{F}\psi_m)^* = f_n\psi_m^*\psi_n - f_m\psi_n^*\psi_m.$$

Po scałkowaniu lewej strony otrzymujemy:

$$\int (\psi_m^*\hat{F}\psi_n - \psi_n^*(\hat{F}\psi_m)^*) dV = \int (\psi_m^*\hat{F}\psi_n - \psi_m^*\hat{F}^+\psi_n) dV = 0$$

Przyrównanie do zera całki z prawej strony równania

$$\int (f_n\psi_m^*\psi_n - f_m\psi_n^*\psi_m) dV = (f_n - f_m) \int \psi_n\psi_m^* dV = 0$$

daje szukany przez nas warunek ortogonalności.

### Własności przemienności operatorów. Komutatory.

Już na wstępie sygnalizowałem problem jednocześnie mierzalnych wielkości. Załóżmy, że pewne dwie wielkości fizyczne  $F$  i  $G$  mogą być jednocześnie określone. Aby to było możliwe muszą istnieć funkcje falowe będące jednocześnie funkcjami własnymi obu wielkości fizycznych. Niech taką funkcją będzie  $\psi_n$ :

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n \text{ i } \hat{G}\psi_n = g_n\psi_n$$

Podziałajmy na funkcję  $\psi_n$  kolejno najpierw operatorem  $\hat{F}$  a potem  $\hat{G}$

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = f_n g_n \psi_n$$

Podziałajmy teraz na funkcję  $\psi_n$  operatorami  $\hat{F}$  i  $\hat{G}$  w odwrotnej kolejności:

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = g_n f_n \psi_n$$

Okazuje się, że wynik działania jest taki sam pomimo zmiany kolejności operatorów. Ponieważ funkcje własne tworzą bazę zupełną korzystając z rozwinięcia na funkcje własne możemy pokazać, że własność przemienności takich operatorów jest spełniona przy działaniu na dowolne funkcje:

$$\hat{F}\hat{G}\psi = \hat{G}\hat{F}\psi$$

lub

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = 0$$

Operator, którego wynik działania na dowolną funkcję daje zero nazywamy zerowym.

Różnicę iloczynów operatorów w odwróconej kolejności nazywamy komutatorem i oznaczamy nawiasem prostokątnym:

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$$

Operatory, których komutatory są równe zero nazywamy przemiennymi lub komutującymi.

Doszliśmy więc do niezwykle ważnej własności operatorów. Mianowicie operatory posiadające wspólny ciąg funkcji własnych są przemienne. Słuszne jest również twierdzenie odwrotne.

Operatory przemienne posiadają wspólny ciąg funkcji własnych.

### Widmo ciągle operatora.

Przeprowadzona powyżej dyskusja bazowała na założeniu dyskretnego widma wartości własnych wielkości fizycznych. Założenie to umożliwiło sumowanie po dyskretnych zbiorach. W przypadku widma ciągłego wszystkie prawie własności są spełnione, przy czym sumowanie zastępujemy całkowaniem. Jedynym wyjątek stanowi problem normowania funkcji własnych i interpretacji gęstości prawdopodobieństwa.

Założmy, że widmo wielkości fizycznej  $F$  jest ciągle i przyjmuje wartości  $f$ . W rozkładzie funkcji falowej na funkcje własne sumowanie zastępujemy całkowaniem:

$$\psi = \int a_f \psi_f df$$

Chcemy by  $|a_f|^2 df$  określał prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru wartości z przedziału  $(f, f+df)$ . Wówczas musi być spełniony warunek na sumę wszystkich prawdopodobieństw:

$$\int |a_f|^2 df = 1.$$

Chcemy by:

$$\int \psi^* \psi dv = \int |a_f|^2 df = \int a_f^* a_f df.$$

Korzystamy z rozwinięcia  $\psi$

$$\int \psi^* \psi dv = \int \int a_f^* \psi_f^* \psi df dV = \int df a_f^* \int \psi_f^* \psi df dV.$$

Zatem:

$$a_f = \int \psi_f^* \psi dV,$$

co po wstawieniu rozwinięcia funkcji  $\psi$  daje warunek:

$$a_f = \int dV \psi_f^* \int df' a_{f'} \psi_{f'} = \int df' a_{f'} \int dV \psi_f^* \psi_{f'}.$$

Aby to było spełnione, musi zachodzić podobny do uzyskanego poprzednio warunku ortonormalności związek:

$$\int dV \psi_f^* \psi_{f'} = \delta(f, f')$$

gdzie dwuargumentowa funkcja  $\delta(f, f')$  powinna posiadać następujące własności:

1. Dla  $f \neq f'$  musi się zerować.

2.  $\int df' a_{f'} \delta(f, f') = a_f$ .

W szczególnym przypadku gdy  $a_f = 1$  ostatni warunek redukuje się do

$$\int df' \delta(f, f') = 1$$

Żeby mogły być spełnione oba warunki funkcja  $\delta(f, f')$  musi dla równych obu argumentów dążyć do nieskończoności. Spośród wielu możliwych realizacji dwuargumentowej funkcji  $\delta(f, f')$  najczęściej używamy funkcji jednoargumentowej noszącej nazwę delty Diraca:

- $\delta(f, f') = \delta(f - f')$
- $\delta(0) = \infty$
- $\delta(x) = 0$  dla  $x \neq 0$
- $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) = 1$
- $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0)$

## Podsumowanie I.

- Zaistniała potrzeba opracowania całkowicie różnego niż klasyczny opis zjawisk i wielkości fizycznych.
- Informację o stanie układu zawierać będzie funkcja stanu, mająca interpretację probabilistyczną.
- Wartości wielkości fizycznych wydobywamy z funkcji stanu w postaci biliniowych form funkcji stanu.
- Obowiązuje zasada superpozycji, zgodnie z którą suma dwóch dowolnych funkcji stanu jest również funkcją stanu (na ogół innego).
- Wielkości fizyczne, których wynik pomiaru jest jednoznaczny (prawdopodobieństwo 1) są określone. Inne nie.
- Stan, w którym pewna wielkość fizyczna jest określona nosi nazwę stanu własnego, a jednoznaczny wynik pomiaru nazywamy wartością własną tejże wielkości fizycznej.
- Widmo (zbiór) wartości własnych może być ciągłe lub dyskretne.
- Zbiór stanów własnych każdej wielkości fizycznej tworzy bazę zupełną.
- Stany własne odpowiadające różnym wartościom własnym są ortogonalne.
- Stany odpowiadające dyskretnym wartościom własnym normujemy do delty Kroneckera, odpowiadające ciągłym wartościom własnym do delty Diraca.
- Każdej wielkości fizycznej można przypisać pewien operator w przestrzeni funkcji stanów.
- Wartości własne powinny być rzeczywiste, zatem operator musi być hermitowski.
- Operatory odpowiadające jednocześnie określonym wielkościom fizycznym muszą być przemienne i powinny posiadać wspólny ciąg wektorów własnych.

## II.

### Postulaty mechaniki kwantowej.

Przeprowadzone powyżej rozważania pozwalają już na skonstruowanie pełnej teorii i przejście do zastosowań. Jednakże żeby nie ograniczać się do pewnej szczególnej reprezentacji (zapostulowana na początku rozważań funkcja stanu jako funkcja współrzędnych cząstek) wprowadzę teraz postulaty mechaniki kwantowej w ogólnej postaci. Nabytą z poprzednich rozważań wiedzę wykorzystamy do zrozumienia celowości ich wprowadzenia.

I. Pełną informację o stanie układu fizycznego zawiera wektor stanu  $|\psi\rangle$ . Zbiór wszystkich możliwych wektorów stanu tworzy tzw. przestrzeń Hilberta  $\mathfrak{K}$ :  $|\psi\rangle \in \mathfrak{K}$

II. Każdej wielkości fizycznej  $F$  odpowiada pewien operator hermitowski  $\hat{F}$  określony w przestrzeni stanów.

$$|\psi\rangle \in \mathfrak{K} \Rightarrow \hat{F}|\psi\rangle \in \mathfrak{K}$$

Każdemu operatorowi określone w przestrzeni stanów przyporządkować można pewną wielkość fizyczną.

III. Wynikiem pomiaru wielkości fizycznej  $F$  może być tylko wartość własna  $f$  odpowiadającego jej operatora:

$$\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle$$

IV. Jeżeli układ znajduje się w stanie  $|\psi\rangle$  nie będącym stanem własnym to w wyniku serii wielu pomiarów uzyskuje się tzw. wartość oczekiwaną  $\bar{f}$  operatora odpowiadającego mierzonej wielkości fizycznej  $F$ .

$$\bar{f} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$$

V. Ewolucja w czasie wektora stanu układu fizycznego określona jest równaniem:

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

gdzie  $\hat{H}$  jest operatorem energii układu. Nosi ono nazwę zależnego od czasu równania Schroedingera.

VI. Operatory odpowiadające wielkościom fizycznym znajdujemy dokonując procedury kwantowania odpowiadających im klasycznych wyrażeń.

Tych sześć postulatów stanowi bazę mechaniki kwantowej. Część zawartej w nich treści, powinna już być dla słuchaczy zrozumiała, pozostała część wymaga komentarza. (podać krótki komentarz odnośnie roli poszczególnych postulatów)

### Przestrzeń Hilberta.

Przestrzeń Hilberta jest pojęciem znanym w matematyce. Dla naszych potrzeb konieczna jest znajomość jej definicji i kilku najważniejszych własności, które podaję poniżej.

- Zespoloną (rzeczywistą) przestrzenią Hilberta nazywamy przestrzeń liniową wektorową nad ciałem liczb zespolonych (rzeczywistych) z określonym iloczynem skalarnym i



zupelną ortogonalną bazą.

- Przestrzeń liniową wektorową  $V$  nad ciałem liczb zespolonych (rzeczywistych) stanowi zbiór abstrakcyjnych obiektów, w którym określone jest dodawanie i mnożenie przez liczbę zespoloną (rzeczywistą). Elementy przestrzeni wektorowej nazywać będziemy wektorami.
- Dodawanie spełnia następujące warunki:
  1. Jest wewnętrzne:  $x, y \in V \Rightarrow x \oplus y \in V$
  2. Jest łączne:  $x \oplus y \oplus z = x \oplus (y \oplus z) = (x \oplus y) \oplus z$
  3. Jest przemienne:  $x \oplus y = y \oplus x$
  4. Istnieje element neutralny (zerowy):  $x \oplus 0 = x$
- Mnożenie przez liczbę spełnia warunki:
  1.  $\alpha \in \mathbb{C}, x \in V \Rightarrow \alpha \circ x \in V$
  2.  $\alpha \circ (\beta \circ x) = (\alpha\beta) \circ x$
  3.  $\alpha \circ (x \oplus y) = \alpha \circ x \oplus \beta \circ y$
  4.  $(\alpha + \beta) \circ x = \alpha \circ x \oplus \beta \circ x$
  5.  $1 \circ x = x$

- Iloczyn skalarny stanowi określone przyporządkowanie liczby każdej parze elementów zbioru:

$$c = \langle x | y \rangle \text{ gdzie } x, y \in \mathfrak{K}, c \in \mathbb{C}$$

i powinien spełniać następujące warunki:

1.  $\langle x | y \rangle = \langle y | x \rangle^*$
2.  $\langle x | \alpha \circ y \oplus \beta \circ z \rangle = \alpha \langle x | y \rangle + \beta \langle x | z \rangle$
3.  $\langle x | x \rangle \geq 0$  dla dowolnego  $x$
4.  $\langle x | x \rangle = 0 \Leftrightarrow x = 0$

Zauważmy, że z (1) i (2) wynika:  $\langle \alpha \circ y \oplus \beta \circ z | x \rangle = \alpha^* \langle y | x \rangle + \beta^* \langle z | x \rangle$

- Istnienie zupelnej bazy w przestrzeni w przestrzeni Hilberta oznacza istnienie ciągu elementów przestrzeni  $|x_1\rangle, |x_2\rangle, \dots, |x_n\rangle$  takich, że każdy dowolny element tej przestrzeni może być przedstawiony w postaci kombinacji liniowej elementów bazowych:

$$|x\rangle \in \mathfrak{K} \Rightarrow |x\rangle = \sum_{i=1}^n c_i \circ |x_i\rangle$$

Ortogonalność bazy oznacza, że iloczyn skalarny dwóch różnych elementów bazy jest równy zero:

$$\langle x_i | x_j \rangle = 0 \text{ dla } i \neq j$$

Liczba elementów ortogonalnej bazy określa wymiar przestrzeni. Przestrzenie, które nas interesują mogą być zarówno skończenie jak i nieskończenie wymiarowe.

### Przykład przestrzeni Hilberta.

Rozważmy zbiór funkcji zespolonych jednej zmiennej rzeczywistej.

Jako symboliczne dodawanie  $\oplus$  przyjąć możemy dodawanie wartości funkcji:

$$\varphi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x),$$

a jako mnożenie  $\circ$  przez liczbę mnożenie wartości funkcji przez liczbę zespoloną:

$$\varphi(x) = \alpha\psi(x)$$

Łatwo sprawdzić, że tak zdefiniowane dodawanie i mnożenie przez liczbę spełnia wszystkie wymagania działań określonych w przestrzeni wektorowej. Łącząc zbiór i działania utworzyliśmy przestrzeń wektorową. Żeby przestrzeń wektorowa była przestrzenią Hilberta musimy w niej określić iloczyn skalarny. Wszystkie wymagania stawiane temu iloczynowi spełnia przyporządkowanie parze funkcji  $\varphi(x)$  i  $\psi(x)$  całki:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\psi(x)dx$$

Jednakże nie wszystkie funkcje zespolone posiadają skończone całki. Żeby tak określony iloczyn skalarny był skończony dla dowolnych elementów przestrzeni, musimy ją ograniczyć do tzw. funkcji całkownych z kwadratem, tzn. takich by:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx < \infty$$

Następny warunek, czyli istnienie ortogonalnej bazy jest oczywiście spełniony. Jako funkcje bazowe możemy przyjąć np. fale płaskie:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}.$$

Fale płaskie normujemy zgodnie z regułami unormowania funkcji własnych przynależnych do wartości własnych o widmie ciągłym:

$$\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x)\psi_{k'}(x)dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(k-k')x} dx = \delta(k - k')$$

Współczynniki rozwinięcia funkcji w tej bazie uzyskujemy przy pomocy transformacji Fouriera:

$$a_k = \langle \psi_k | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x)\psi(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \psi(x)dx,$$

a samo rozwinięcie stanowi transformację odwrotną:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} a_k dk.$$

Pokazaliśmy, że zbiór funkcji zespolonych jednej zmiennej rzeczywistej, całkownych z kwadratem z określonym w nim dodawaniem, mnożeniem przez liczbę i iloczynem skalarnym w postaci całki, stanowi przestrzeń Hilberta. Wynik można uogólnić na funkcje wielu zmiennych, jedyną różnicę stanowić będzie iloczyn skalarny, w którym całkowanie wykonujemy po wszystkich argumentach funkcji.

### Uogólnienie definicji operatora sprzężonego po hermitowsku.

Ponieważ operator sprzężony po hermitowsku zdefiniowaliśmy na razie tylko w przestrzeni funkcyjnej skorzystamy teraz z okazji i uogólnimy tamtą definicję na dowolną przestrzeń Hilberta. Przypomnijmy ją:

$$\left( \int \psi^* \hat{F} \phi dV \right)^* = \int \phi^* \hat{F}^+ \psi dV$$

i zapiszmy w symbolice iloczynu skalarnego:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x)\psi(x)dx$$

Otrzymujemy:

$$\langle \psi | \hat{F} \phi \rangle^* = \langle \phi | \hat{F}^+ \psi \rangle,$$

a to z kolei przepisujemy w sposób pozwalający na działanie operatorów „w lewo”:

$$\langle \psi | \hat{F} \phi \rangle^* = \langle \phi | \hat{F}^+ \psi \rangle.$$

Sens takiego zapisu wynika z:

$$|\hat{F}\phi\rangle = \hat{F}|\phi\rangle$$

Przy okazji możemy sprawdzić pewne własności sprzężenia hermitowskiego.

$$\begin{aligned} \langle \psi | (A + B)^+ | \phi \rangle &= \langle \phi | A + B | \psi \rangle^* = \langle \phi | A | \psi \rangle^* + \langle \phi | B | \psi \rangle^* = \langle \psi | A^+ | \phi \rangle + \langle \psi | B^+ | \phi \rangle = \\ &= \langle \psi | A^+ + B^+ | \phi \rangle. \end{aligned}$$

Ponieważ nie zakładaliśmy nic o funkcjach  $|\psi\rangle$  i  $|\phi\rangle$ , związek ten jest słuszny dla ich dowolnego układu, zatem:

$$(A + B)^+ = A^+ + B^+$$

Podobnie można pokazać, że:

$$(AB)^+ = B^+ A^+.$$

### Reprezentacja położeniowa.

Stany fizyczne, o których dzięki postulatowi I wiemy tylko, że ich zbiór stanowi przestrzeń Hilberta, są obiektami abstrakcyjnymi. Praca z obiektami, o których tak mało wiemy jest trudna. Dlatego w praktyce posługujemy się odwzorowaniami stanów na przestrzenie tworzone przez bardziej konkretne obiekty. Takie odwzorowanie nazywamy reprezentacją. Ogólne sformułowanie pozwala na wybór reprezentacji, w której konkretny problem fizyczny jest rozwiązać najłatwiej (o ile o łatwym rozwiązaniu można mówić). Wiele problemów udaje się rozwiązać w tzw. reprezentacji położeniowej, w której stany fizyczne reprezentowane są przez funkcje położenia cząstek tworzących układ. W tej reprezentacji prowadziliśmy nasze wstępne rozważania. Spróbujmy wykreować reprezentację położeniową startując z całkiem ogólnych rozważań.

Położenie cząstki (w na ogół wielowymiarowej przestrzeni) jest wielkością fizyczną. Oznaczmy ją literą  $x$ . Odpowiadający jej operator oznaczmy przez  $\hat{x}$ . Stany, w których położenie jest określone, czyli pomiar położenia daje wynik  $x$  z prawdopodobieństwem 1 oznaczmy przez  $|x\rangle$ . Użyłem symbolu podkreślającego jego przynależność do przestrzeni Hilberta stanów.

Stan  $|x\rangle$  jest wektorem (stanem) własnym operatora (wielkości fizycznej)  $\hat{x}$  przynależnym do wartości własnej  $x$ :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle.$$

Położenie jest zmienną ciągłą, widmo jego wartości własnych musi być zatem ciągłe. Stany własne są unormowane do delty Diraca:

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

Wybermy dowolny stan układu  $|\psi\rangle$  i rozłóżmy go w bazie stanów własnych operatora położenia:

$$|\psi\rangle = \int dx a_x |x\rangle.$$

Pomnożmy to wyrażenie skalarnie przez wektor własny położenia:

$$\langle x | \psi \rangle = \langle x | \int dx' a_{x'} |x'\rangle = \int dx' \langle x | x' \rangle a_{x'} = \int dx' \delta(x - x') a_{x'} = a_x.$$

Zauważmy, że wielkość  $\langle x|\psi\rangle$  będąca iloczynem skalarnym dwóch wektorów przestrzeni Hilberta stanów jest liczbą zespoloną. Jej wartość zależy oczywiście od stanu  $|\psi\rangle$ , ale również od stanu własnego położenia  $|x\rangle$ , któremu przyporządkowana jest jednoznacznie wartość własna położenia  $x$ . Tak więc  $\langle x|\psi\rangle$  jest zespoloną funkcją zmiennej rzeczywistej  $x$ . Możemy wprowadzić oznaczenie:

$$\langle x|\psi\rangle = a_x = \psi(x)$$

Pamiętamy, że kwadrat modułu współczynnika rozwinięcia funkcji określającej stan układu na stany własne pewnej wielkości fizycznej określa gęstość prawdopodobieństwa uzyskania w wyniku pomiaru odpowiedniej wartości własnej, zatem:

$$|a_x|^2 = |\langle x|\psi\rangle|^2 = |\psi(x)|^2$$

określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w położeniu  $x$  cząstki znajdującej się w stanie  $|\psi\rangle$ . Funkcja  $\psi(x)$  posiada postulowaną we Wstępie interpretację probabilistyczną funkcji falowej:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2$$

W bazie stanów własnych operatora położenia rozwińmy dwa wektory stanu:  $|\psi\rangle$  oraz  $|\phi\rangle$

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x)|x\rangle, \quad |\phi\rangle = \int dx \phi(x)|x\rangle$$

i policzmy ich iloczyn skalarny:

$$\langle \psi|\phi\rangle = \int dx \psi^*(x)\langle x|\int dx' \phi(x')|x'\rangle = \iint dx dx' \psi^*(x)\phi(x')\langle x|x'\rangle = \iint dx dx' \psi^*(x)\phi(x')\delta(x-x')$$

Po skorzystaniu z własności delty Diraca otrzymujemy:

$$\langle \psi|\phi\rangle = \int dx \psi^*(x)\phi(x)$$

Jak widzimy iloczyn skalarny dwóch wektorów stanu wyraził się przez całkę, o której już wiemy, że może stanowić iloczyn skalarny w przestrzeni funkcji zespolonych. Z tak określonym iloczynem skalarnym zbiór funkcji  $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$  tworzy przestrzeń Hilberta, którą nazywamy reprezentacją położeniową. Elementy tej przestrzeni są całkowalnymi z kwadratem funkcjami zespolonymi (jednej lub wielu) zmiennej rzeczywistej. Są więc obiektami, których własności są dobrze znane i pozwalają wykonać szereg konkretnych obliczeń. Większość naszych rachunków wykonamy w tej właśnie reprezentacji. Naturalnie podobne związki spełniać będą również inne reprezentacje. Możliwość wyboru reprezentacji jest ogromnym ułatwieniem w wielu zastosowaniach i dlatego ogólnemu sformułowaniu warto było poświęcić trochę uwagi.

## Kwantowanie.

Dotychczas dużo uwagi poświęciliśmy opisowi stanów kwantowych, znamy już szereg ich własności, wiemy jaką tworzą przestrzeń i wiemy, że wielkościom fizycznym odpowiadają działające w przestrzeni stanów operatory. Jednakże cała ta wiedza jest mało przydatna dopóki nie wiemy jak skonstruować operatory. Metodę przyporządkowywania operatorów wielkościom fizycznym nazywamy kwantowaniem.

Przy kwantowaniu musimy odwołać się do mechaniki klasycznej, gdyż większość wielkości fizycznych, którymi posługuje się mechanika kwantowa ma swoje odpowiedniki klasyczne. Najogólniejsza metoda kwantowania polega na zastąpieniu znanych z mechaniki klasycznej nawiasów Poissona komutatorami odpowiednich operatorów.

## Nawiasy Poissona.

Nawiasy Poissona powinny być znane z wykładu mechaniki teoretycznej, przypomnę jednak ich definicję i najważniejsze własności.

W hamiltonowskim sformułowaniu mechaniki klasycznej wielkości fizyczne wyrażamy funkcjami położeń i sprzężonych z nimi pędów uogólnionych. Parze wielkości fizycznych utworzonych w tym formalizmie (zatem będącym funkcjami położeń i pędów),  $A(q,p)$  i  $B(q,p)$  przyporządkujemy funkcję:

$$(A,B) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right)$$

Nosi ona nazwę nawiasów Poissona. Łatwo sprawdzić ich poniższe własności:

1.  $(A,B) = -(B,A)$ ,
  2.  $(A+B,C) = (A,C) + (B,C)$ ,
  3.  $(AB,C) = A(B,C) + (A,C)B$ ,
  4.  $((A,B),C) + ((C,A),B) + ((B,C),A) = 0$ ,
- oraz dla stałej (niezależnej od położeń i pędów)  $\alpha$ :
5.  $(A,\alpha) = 0$ ,  $(\alpha A,B) = \alpha(A,B)$

Dla podstawowych wielkości jakimi są w formalizmie Hamiltona położenia i pędy mamy:

$$6. (q_i, q_j) = 0, \quad (p_i, p_j) = 0, \quad (q_i, p_j) = \delta_{ij}$$

Sprawdzenie tych własności pozostawiam na ćwiczenia.

### Komutatory.

W mechanice kwantowej wielkościom fizycznym odpowiadają operatory określone w przestrzeni Hilberta stanów. We Wstępie podałem definicję komutatora, wiemy już, że nie wszystkie wielkości fizyczne są przemienne, i że wielkości, którym odpowiadają nie przemienne operatory nie są jednocześnie mierzalne. Proponuję sprawdzić następujące własności komutatorów:

1.  $[A,B] = -[B,A]$ ,
  2.  $[A+B,C] = [A,C] + [B,C]$ ,
  3.  $[AB,C] = A[B,C] + [A,C]B$ ,
  4.  $[[A,B],C] + [[C,A],B] + [[B,C],A] = 0$ ,
- oraz dla stałej  $\alpha$ :
5.  $[A,\alpha] = 0$ ,  $[\alpha A,B] = \alpha[A,B]$

Zaskakująca jest zbieżność własności 1- 5 nawiasów Poissona i komutatorów. Zażądajmy więc by odpowiedniość nawiasów Poissona była własnością uniwersalną, to znaczy by obowiązywała dla wszystkich wielkości fizycznych. Procedura ta nosi nazwę kwantowania i polega na przyporządkowaniu wielkościom fizycznym takich operatorów, by ich komutatory były równe nawiasom Poissona ich klasycznych odpowiedników pomnożonym przez  $i\hbar$ .

Nawias Poissona zawiera pochodne po  $q$  i  $p$  dlatego pomnożenie przez  $\hbar$  wyrównuje wymiar komutatora i nawiasu Poissona. Z kolei przez czynnik urojony „i” mnożymy ponieważ komutatory są antyhermitowskie, czyli zmieniają znak przy sprzężeniu po hermitowski:

$$[A,B]^+ = [AB - BA]^+ = [(AB)^+ - (BA)^+] = [B^+ A^+ - A^+ B^+] = [BA - AB] = -[A,B],$$

a nawiasy Poissona przyjmują wartości rzeczywiste. Pomnożenie przez  $i$  operatora antyhermitowskiego przetwarza go w operator hermitowski.

Z nawiasów Poissona wynikają następujące relacje komutacji dla współrzędnych i pędów uogólnionych:

$$6. [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad [\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

Warunki te jak się wkrótce okaże wystarczają do utworzenia operatorów odpowiadających wszystkim wielkościom fizycznym. Znając metodę ich konstruowania mamy w rękach narzędzie pozwalające postawić i rozwiązywać problemy mikroświata.

### **Najprostsze zastosowania. Jedna cząstka w przestrzeni jednowymiarowej.**

Zacznijmy od rozwiązania kilku prostych zagadnień jednowymiarowych. Na ich przykładzie nauczymy się posługiwać formalizmem mechaniki kwantowej i na konkretnych przykładach sprawdzimy jego funkcjonowanie. Wszystkie sformułowania, które dotychczas mogły być zbyt abstrakcyjne by dogłębnie zrozumieć ich treść, powinny stać się czytelne, a wątpliwości wyjaśnione.

Rozwiążmy problem jednej cząstki w obecności zewnętrznego potencjału. Posłużymy się reprezentacją położeniową, w której w problemach jednowymiarowych funkcjami falowymi są całkowalne z kwadratem funkcje zespolone jednej zmiennej rzeczywistej, iloczyn skalarny przyjmiemy w postaci całki (wprowadzonej wcześniej). W hamiltonowskim sformułowaniu mechaniki klasycznej dla rozważanego układu istotne są trzy wielkości fizyczne: położenie, pęd i energia. Czas, który w mechanice klasycznej odgrywa kluczową rolę przy opisie układu na razie pominiemy. Jego wprowadzenie wymaga specjalnego potraktowania i odłożymy to na "później".

Przystąpmy do "skonstruowania" działających w zadanej przez nas przestrzeni operatorów odpowiadających trzem najważniejszym wielkościom fizycznym. Są nimi położenie, pęd i energia

### **Reprezentacja położeniowa.**

W reprezentacji położeniowej (poprzedni rozdział) należące do przestrzeni Hilberta (abstrakcyjnej) wektory stanu rzutujemy na stany własne operatora położenia. Odpowiednie rzuty (iloczyny skalarne abstrakcyjnego wektora stanu i wektora własnego operatora położenia):

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$$

są funkcjami zespolonymi jednej zmiennej rzeczywistej i ich zbiór po określeniu odpowiedniego iloczynu skalarnego tworzy również przestrzeń Hilberta. Funkcje te nazywamy funkcjami falowymi lub funkcjami stanu, ponieważ określają (reprezentują) stany fizyczne.

Określmy w tej przestrzeni operatory odpowiadające podstawowym wielkościom fizycznym.

### **1. Operator położenia.**

Zażądajmy, by operator położenia funkcję falową odpowiadającą wektorowi  $|\psi\rangle$

$$\hat{x}\psi(x) = \varphi(x)$$

przeprowadzał w funkcję falową odpowiadającą wynikowi działania na tenże wektor operatora położenia określonego w abstrakcyjnej przestrzeni stanów (dla operatorów określonych w obu przestrzeniach pozostawmy to samo oznaczenie  $\hat{x}$ ):

$$|\varphi\rangle = \hat{x}|\psi\rangle.$$

Zatem:

$$\hat{x}\psi(x) = \langle x | \varphi \rangle = \langle x | \hat{x} | \psi \rangle.$$

Teraz dzięki założeniu, że wektor  $|x\rangle$  jest stanem własnym operatora położenia:

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle,$$



korzystamy w poprzednim wyrażeniu z definicji operatora sprzężonego po hermitowsku i hermitowskości operatora położenia (sprowadza się to do działania operatorem położenia w lewo) i uzyskujemy:

$$\langle x | \hat{x} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{x}^\dagger | x \rangle^* = \langle \psi | \hat{x} | x \rangle^* = \langle \psi | x | x \rangle^* = x \langle \psi | x \rangle^* = x \langle x | \psi \rangle = x \psi(x)$$

Zatem:

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x),$$

co oznacza, że w reprezentacji położeniowej, działanie operatora położenia na funkcję falową sprowadza się zawsze do pomnożenia jej przez argument funkcji falowej (współrzedną położenia cząstki).

$$\Rightarrow \hat{x} = x$$

## 2. Operator pędu.

Ponieważ nawias Poissona położenia i pędu

$$(x, p) = 1,$$

to zgodnie z ustaloną regułą kwantowania komutator obu operatorów powinien być równy  $i\hbar$ :

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

Oprócz tego wymogu wiemy, że operator powinien być określony na zbiorze całkowalnych z kwadratem funkcji zespolonych oraz hermitowski. Poza tymi warunkami może być całkowicie dowolny.

Najprostszym, określonym w przestrzeni funkcyjnej i wyglądającym bardzo obiecująco operatorem jest operator różniczkowania po zmiennej  $x$ . Sprawdźmy jak komutuje z operatorem położenia.

$$\left[ \hat{x}, \frac{d}{dx} \right] \psi(x) = \left( x \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} x \right) \psi(x) = x \frac{d}{dx} \psi(x) - \frac{d}{dx} x \psi(x) = x \frac{d}{dx} \psi(x) - \psi(x) - x \frac{d}{dx} \psi(x) = -\psi(x)$$

Zatem:

$$\left[ \hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = -1.$$

Żeby komutator był równy  $i\hbar$  wystarczy przyjąć:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Sprawdźmy, czy jest on operatorem hermitowskim (własność ta ma zagwarantować rzeczywiste widmo wartości własnych). W tym celu poszukajmy operatora sprzężonemu po hermitowsku do operatora pędu. Zgodnie z jego definicją

$$\int \phi^*(x) \hat{p}^\dagger \psi(x) dx = \left( \int \psi^*(x) \hat{p} \phi(x) dx \right)^* = \left( \int \psi^*(x) (-i\hbar) \frac{d}{dx} \phi(x) dx \right)^* = i\hbar \int \psi(x) \frac{d}{dx} \phi^*(x) dx$$

Wyrażenie po prawej stronie całkujemy przez części (pamiętajmy, że całkowanie wykonujemy po całym obszarze zmienności  $x$ , czyli od  $-\infty$  do  $\infty$ ). Otrzymujemy:

$$i\hbar \psi(x) \phi^*(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\hbar \int \phi^*(x) \frac{d}{dx} \psi(x) dx$$

Ponieważ funkcje  $\psi(x)$  i  $\phi^*(x)$  muszą być całkowalne z kwadratem, nie mogą w nieskończoności dążyć do żadnej skończonej wartości. Pierwszy składnik powyższego wyrażenia musi być równy zero. Otrzymujemy:

$$\int \phi^*(x) \hat{p}^\dagger \psi(x) dx = -i\hbar \int \phi^*(x) \frac{d}{dx} \psi(x) dx$$

Ponieważ równość musi być spełniona dla każdej pary funkcji  $\psi(x)$  i  $\phi(x)$  (przyjęte zostały zupełnie dowolne), musi zachodzić równość:

$$\hat{p}^+ = -i\hbar \frac{d}{dx} = \hat{p}$$

Warunek hermitowskości (samosprężenia) jest spełniony przez operator pędu w zaproponowanej postaci. Oczywiście nie wykluczony jest inny wybór operatora pędu, gdyż może istnieć również inny operator spełniający wymagania. Sprawdzenie czy jest to możliwe proponuję jako zadanie domowe.

### 3. Operator energii.

W formalizmie Hamiltona wyrażenie na energię dane jest funkcją położenia i pędu, noszącą nazwę funkcji Hamiltona (lub krócej hamiltonianu). Dla cząstki jednowymiarowej w zewnętrznym polu funkcja ta ma postać:

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

Ze względu na zależność hamiltonianu od położenia i pędu, operator energii skonstruujemy wstawiając do klasycznej zależności zamiast jej argumentów odpowiadające im operatory.

Otrzymany operator:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

nosi nazwę operatora Hamiltona (hamiltonianu). W ramach zadania domowego proponuje sprawdzić czy komutatory hamiltonianu z operatorem położenia lub pędu są zgodne z odpowiednimi nawiasami Poissona.

### Podsumowanie II.

- Wprowadziliśmy sześć postulatów mechaniki kwantowej.
- Przedyskutowaliśmy własności przestrzeni Hilberta stanów.
- Wprowadziliśmy reprezentację położeniową, w której obiektami matematycznymi opisującymi stany układu są funkcje zespolone położen wszystkich cząstek tworzących układ. Funkcje te są iloczynami skalarnymi należących do abstrakcyjnej przestrzeni Hilberta wektorów opisujących aktualny stan układu przez należące do tej samej przestrzeni wektory własne operatora położenia. Funkcje te nazywamy funkcjami falowymi i one również tworzą przestrzeń Hilberta, w której iloczyn skalarny jest określony w postaci całki po przestrzeni położen.
- Kwantowanie polega na znalezieniu w wybranej reprezentacji układu operatorów, których komutatory odpowiadają nawiasom Poissona odpowiednich wielkości fizycznych.
- Znaliśmy operator położenia i pędu w reprezentacji położeniowej. Korzystając z formalizmu Hamiltona mechaniki klasycznej, przy ich użyciu znajdujemy operatory odpowiadające pozostałym wielkościom fizycznym (np. energii).

### III.

#### Cząstka swobodna.

Najprostszy układ stanowi cząstka swobodna. W tym przypadku potencjał się zeruje w całej przestrzeni:  $V(x) \equiv 0$ . Klasyczna cząstka porusza się ze stałą prędkością. Pęd i energia (kinetyczna) są stałe.

Dla opisu cząstki kwantowej rozwiązujemy równania własne wielkości fizycznych.

Hamiltonian takiego układu zawiera jedynie wyraz odpowiadający energii kinetycznej:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Znamy operatory odpowiadające trzem wielkościom fizycznym mającym swój klasyczny odpowiednik. Sprawdźmy ich komutatory:

$$[\hat{x}, \hat{p}] \neq 0$$

$$[\hat{x}, \hat{H}] \neq 0$$

$$[\hat{p}, \hat{H}] = 0.$$

Ponieważ komutują ze sobą tylko operator pędu i energii, bez jakichkolwiek dalszych rachunków wiemy, że tylko te dwie wielkości fizyczne są jednocześnie mierzalne. Oznacza to, że istnieją stany w których określone są jednocześnie energia i pęd. W tych stanach jednakże nie będzie określone położenie. I odwrotnie, w stanach w których położenie będzie określone, nie będzie określony ani pęd ani energia.

Mamy więc dwa układy zupełne wielkości fizycznych. Jeden z nich stanowi energia i pęd, drugi układ zawiera tylko jedną wielkość fizyczną - położenie.

Odszukajmy stany, w których określony jest pęd. Funkcje falowe tych stanów są funkcjami własnymi operatora pędu. Rozwiążmy zatem równanie własne operatora pędu.

$$\hat{p}\psi(x) = p\psi(x)$$

czyli:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x) = p\psi(x)$$

jest to równanie różniczkowe pierwszego stopnia. Jego rozwiązanie ma postać:

$$\psi(x) = e^{i\frac{p}{\hbar}x}$$

Na wartości własne  $p$  nie dostaliśmy żadnych ograniczeń, przyjmuje dowolne wartości rzeczywiste zarówno dodatnie jak i ujemne. Zazwyczaj występujący w wykładniku ułamek zastępujemy jedną stałą, noszącą nazwę liczby falowej:

$$\frac{p}{\hbar} = k$$

a funkcję falową zapisujemy w postaci :

$$\psi(x) = e^{ikx}$$

Wartość pędu w tym stanie wynosi oczywiście

$$p = \hbar k$$

Zauważmy, że dodatniemu pędowi cząstki odpowiada fala płaska z dodatnią liczbą falową.

Sprawdźmy, jakie funkcje falowe opisują stany z określoną energią. Równanie własne operatora energii

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

przechodzi po wstawieniu jawnej postaci hamiltonianu w równanie różniczkowe drugiego rzędu:

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

którego ogólne rozwiązanie ma postać:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

przy czym podobnie jak pęd możemy energię wyrazić przez k:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Funkcje własne pędu są również funkcjami własnymi energii. Tym niemniej ponieważ energia jest proporcjonalna do kwadratu liczby k, tej samej energii odpowiadają funkcje

$$\psi_1(x) = e^{ikx} \quad \text{i} \quad \psi_2(x) = e^{-ikx}$$

Zauważmy, że do określenia stanu, w którym znajduje się cząstka w zupełności wystarczy podanie wartości pędu. Znając pęd możemy wyliczyć również energię:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Kwantowy związek, pomiędzy energią i pędem jest identyczny jak w przypadku klasycznym. Ma to zawsze miejsce jeżeli obie wielkości są jednocześnie mierzalne.

### Degeneracja wartości własnych.

Możemy teraz wprowadzić pojęcie degeneracji wartości własnych operatora.

Jeżeli każdej wartości własnej odpowiada tylko jedna funkcja falowa, mówimy, że wartość własna nie jest zdegenerowana. Jeżeli jednej wartości własnej odpowiada kilka różnych funkcji własnych, mówimy, że jest zdegenerowana. Liczba niezależnych funkcji odpowiadających jednej wartości własnej nosi nazwę krotności degeneracji. Zgodnie z tym określeniem wartości własne operatora pędu nie są zdegenerowane, natomiast każda wartość własna energii jest zdegenerowana dwukrotnie.

### Liczby kwantowe.

Poprzednio zostało zapowiedziane, że do klasyfikacji stanów kwantowych można użyć pełnego układu wielkości fizycznych. W tym przypadku należałoby podać wartość energii i pędu.

Jednakże zauważmy, że jeżeli zamiast tych wartości podamy wartość liczby falowej k, wówczas wartości energii i pędu potrafimy łatwo wyliczyć a stan będzie całkowicie określony. Liczby, służące do określenia stanu układu fizycznego nazywamy liczbami kwantowymi. Określają one zazwyczaj w mniej lub bardziej bezpośredni sposób wartości własne pełnego układu wielkości fizycznych.

### Unormowanie funkcji falowych.

Równanie własne jest jednorodne. Zatem jeżeli jest spełnione przez funkcję  $\psi(x)$ , będzie również spełnione przez funkcję  $\varphi(x) = c\psi(x)$ , gdzie c jest dowolną stałą zespoloną. Jeżeli chcemy by funkcja falowa miała określoną interpretację probabilistyczną, musimy ją unormować.

Uzyskane dla cząstki swobodnej wartości własne zarówno energii jak i pędu mogą przyjmować dowolnie bliskie wartości. Obie wielkości fizyczne posiadają ciągłe widmo wartości własnych. Ich funkcje własne musimy unormować do delty Diraca.

Wybermy dwie funkcje własne przynależne do różnych wartości własnych pędu lub energii, np.:

$$\psi_k(x) = c_k e^{ikx} \quad \text{i} \quad \psi_{k'}(x) = c_{k'} e^{ik'x}.$$

Policzmy ich iloczyn skalarny.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x) \psi_{k'}(x) dx = c_k^* c_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)x} dx$$

Przeanalizujmy osobno funkcję reprezentowaną przez całkę występującą po prawej stronie:

$$\delta(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^L e^{iqx} dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin(qL)}{\pi q}$$

Zauważmy, że funkcja ta w granicy  $q \rightarrow 0$  dąży do nieskończoności, a całka z niej

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq \delta(q) = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{\sin(qL)}{\pi q} = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{\sin(q)}{\pi q} = 1$$

jest równa 1. Spełnia więc warunki, których żądaliśmy od delty Diraca. Zatem:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x) \psi_{k'}(x) dx = c_k^* c_{k'} 2\pi \delta(k - k') = 2\pi |c_k|^2 \delta(k - k')$$

funkcje

$$\psi_k(x) = c_k e^{ikx}$$

będą unormowane, jeżeli

$$2\pi |c_k|^2 = 1$$

Unormowane do delty Diraca funkcje własne energii i pędu dla cząstki swobodnej mają postać:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$$

Specjalnego komentarza również nie wymaga zupełność układu funkcji własnych, gdyż rozkład na nie sprowadza się do dobrze znanej transformacji Fouriera.

### Operator parzystości.

Zanim przejdziemy do rozwiązywania następnego problemu, zdefiniujmy nowy bardzo przydatny operator, jest nim operator parzystości:

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$$

Znajdźmy jego widmo. Równanie własne ma postać:

$$\hat{P}\psi(x) = P\psi(x)$$

Podziałajmy operatorem parzystości dwukrotnie na funkcję falową. Zgodnie z równaniem własnym:

$$\hat{P}\hat{P}\psi(x) = \hat{P}P\psi(x) = P^2\psi(x),$$

a zgodnie z definicją operatora parzystości:

$$\hat{P}\hat{P}\psi(x) = \hat{P}\psi(-x) = \psi(x)$$

Zatem  $P^2 = 1$

Operator parzystości posiada dwie wartości własne +1 i -1. wstawiając tę informację do równania własnego otrzymujemy:

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x) = \pm\psi(x)$$

Zatem wartości własnej +1 odpowiadają funkcje parzyste, wartości własnej -1 nieparzyste.

Zgodnie z postulatem II w mechanice kwantowej operatorowi parzystości odpowiadać powinna wielkość fizyczna. Nazywamy ją parzystością. Zauważmy, że parzystość nie jest wielkością fizyczną występującą w mechanice klasycznej. Operator parzystości komutuje z hamiltonianem dla cząstki swobodnej:

$$\hat{P}\hat{H} = P\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(x) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(-x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x)$$

Tak więc można poszukiwać wspólnych funkcji własnych operatorów parzystości i energii. Uzyskane przez nas funkcje własne hamiltonianu nie mają określonej parzystości. Pamiętamy jednak, że widmo energii jest dwukrotnie zdegenerowane, to znaczy do tej samej wartości własnej przynależą dwie funkcje własne o przeciwnych pędach:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \text{ i } \psi_{-k}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}.$$

Możemy z nich utworzyć parzystą i nieparzystą kombinację liniową. Obie będą funkcjami własnymi hamiltonianu i przynależą do tej samej wartości własnej:

$$\psi_+(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{ikx} + e^{-ikx}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(kx)$$

i

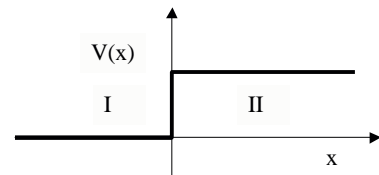
$$\psi_-(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{ikx} - e^{-ikx}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(kx)$$

### Schodek potencjału.

Jako następny przykład przedyskutujemy jednowymiarowy problem cząstki w obecności schodka potencjału.

Zakładamy, że:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0 \\ V_0 & \text{dla } x \geq 0 \end{cases}$$



W przypadku klasycznym mieli byśmy dwie istotnie różne możliwości w zależności od energii cząstki. Cząstka o energii większej od krawędzi schodka poruszałaby się w całej przestrzeni, cząstka o energii mniejszej musiałaby znajdować się w jej w lewej półprzestrzeni odbijając się sprężysto od schodka. Podobnie w przypadku kwantowym oba zakresy energii  $E > V_0$  i  $E < V_0$  wymagają oddzielnego rachunku. Rozważmy najpierw pierwszą możliwość.

$$E > V_0$$

W obszarze I, w którym potencjał jest równy zero  $x < 0$ , równanie własne hamiltonianu jest takie samo jak dla cząstki swobodnej. Funkcje własne powinny mieć ogólną postać:

$$\psi_I(x) = A_I e^{ik_I x} + B_I e^{-ik_I x}$$

gdzie

$$k_I = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

W obszarze II, w którym potencjał jest różny od zera, jego wartość jest stała i wynosi  $V_0$ .

Równanie własne hamiltonianu ma postać:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0\right)\psi(x) = E\psi(x),$$

co po przeniesieniu  $V_0$  na prawą stronę daje:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0)\psi(x)$$

jego rozwiązanie przy dodatnim  $(E - V_0)$  ma postać:

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{ik_{II} x} + B_{II} e^{-ik_{II} x},$$



gdzie

$$k_{II} = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

Znamy więc postać funkcji w dwóch rozłącznych przedziałach zmienności argumentu. Nie jest natomiast jeszcze określona w punkcie skoku potencjału  $x=0$ . Ze względu na występowanie w hamiltonianie odpowiadającego energii kinetycznej operatora różniczkowego, w każdym punkcie przestrzeni funkcja falowa musi być ciągła wraz z pierwszą pochodną.

„Zszyjemy” zatem oba rozwiązania wykorzystując do tego dowolne na razie parametry  $A$  i  $B$ . Ale żeby ułatwić interpretację wyniku, który uzyskamy spójrzmy na oba rozwiązania. EkspONENTA z dodatnim wykładnikiem przy  $i$  opisuje cząstkę z dodatnim pędem, czyli biegnącą w prawo, druga funkcja odpowiada cząstce biegnącej w lewo. Załóżmy, że cząstka nadbiega z lewej strony. Może ona się odbić od schodka potencjału lub przejść dalej. W obszarze I rozwiązanie będzie kombinacją liniową obu funkcji, ale w obszarze II powinniśmy obserwować tylko cząstkę biegnącą w prawo (nie ma się od czego odbić). Dzięki temu musi się zerować  $B_{II}$ .

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{ik_{II}x}$$

Narzućmy warunek ciągłości w zerze na funkcję

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \Rightarrow A_I + B_I = A_{II}$$

i na pochodną

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi_I(x) \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \psi_{II}(x) \Big|_{x=0} \Rightarrow ik_I(A_I - B_I) = ik_{II}A_{II}$$

Możemy więc wyrazić współczynniki  $A_{II}$  i  $B_I$  przez  $A_I$ :

$$A_{II} = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}} A_I, \quad B_I = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} A_I$$

Mając wyznaczone współczynniki rozwinięcia możemy określić współczynnik transmisji i odbicia od schodka potencjału. Współczynnik transmisji będzie stanowić stosunek gęstości strumienia cząstek przechodzących do gęstości strumienia cząstek padających:

$$T = \frac{|A_{II}|^2}{|A_I|^2} = \frac{4k_I^2}{(k_I + k_{II})^2}.$$

Współczynnik odbicia będzie stanowił stosunek gęstości strumieni cząstek odbitych i padających.

$$R = \frac{|B_I|^2}{|A_I|^2} = \frac{(k_I - k_{II})^2}{(k_I + k_{II})^2}.$$

Zauważmy, że warunek  $R+T=1$  jest spełniony automatycznie, oraz gdy  $k_I=k_{II}$ , co oznacza zerową wysokość schodka,  $T=1$  a  $R=0$ .

Podobny rachunek można wykonać przy założeniu przeciwnego biegu cząstki. Można też wykorzystać tutaj uzyskany wynik zakładając ujemną wysokość schodka  $-V_0$ .

Inaczej trochę wygląda rozwiązanie dla energii  $E < V_0$ . Ogólne rozwiązanie w obszarze I jest identyczne do przedyskutowanego powyżej, ale w obszarze II musimy je rozwiązać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0) \psi(x)$$

Ponieważ rozważamy energie  $E < V_0$ , równanie własne hamiltonianu możemy przekształcić do postaci:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi(x) = \beta^2 \psi(x)$$

gdzie

$$\beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}.$$

Jego ogólnym rozwiązaniem jest funkcja:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

Zauważmy, że ponieważ w granicy  $x \rightarrow \infty$  pierwszy składnik jest rozbieżny, musimy zażądać  $C=0$ .

Zszyjmy nowe rozwiązania w zerze:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \Rightarrow A_1 + B_1 = D$$

i na pochodną

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi_I(x) \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \psi_{II}(x) \Big|_{x=0} \Rightarrow ik_1(A_1 - B_1) = -\beta D$$

Po rozwiązaniu uzyskanego układu równań algebraicznych otrzymujemy:

$$B_1 = \frac{k - i\beta}{k + i\beta} A_1, \quad D = \frac{2k}{k + i\beta} A_1.$$

Zauważmy, że współczynnik odbicia tym razem jest równy 1.

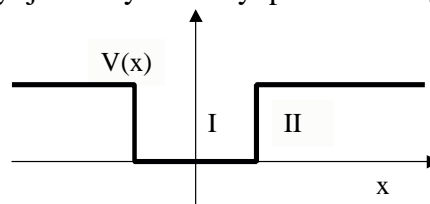
$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{|k - i\beta|^2}{|k + i\beta|^2} = 1$$

W obszarze II funkcja falowa wnika w barierę, ale zanika eksponencjalnie do zera. Głębokość wnikania w barierę zależy od energii. Przy energii zbliżającej się do wysokości schodka, współczynnik  $\beta$  dąży do zera, co oznacza, że głębokość wnikania w barierę rośnie nieograniczenie.

### Prostokątna jama potencjału.

Jako następny przykład przedyskutujemy jednowymiarowy problem cząstki w obecności potencjału zadanego warunkami:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \in \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right) \\ V_0 & \text{dla } x \notin \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right) \end{cases}$$



W przypadku klasycznym mieli byśmy dwie istotnie różne możliwości w zależności od energii cząstki. Cząstka o energii większej od krawędzi studni poruszałaby się w nieograniczonej przestrzeni, cząstka o energii mniejszej musiałaby znajdować się w jej wnętrzu odbijając się sprężysto od brzegów studni. Podobnie w przypadku kwantowym oba zakresy energii  $E < V_0$  i  $E > V_0$  wymagają oddzielnego rachunku. Energie układu mniejsze od wysokości krawędzi studni potencjału oznaczają, że cząstka utworzy stan związany w studni. Przy energiach większych od krawędzi cząstka będzie mogła opuścić studnię, tworząc stany nie zlokalizowane.

Ze względu na potencjał zależny od położenia cząstki, operator pędu nie komutuje z hamiltonianem. Pęd i energia nie mogą być określone w tym samym stanie. Ponieważ operator pędu nie uległ zmianie, jego wartości i funkcje własne znamy. Poszukajmy więc stanów o określonej energii.

Ponieważ potencjał dany jest parzystą funkcją położenia, hamiltonian komutuje z operatorem parzystości:

$$\hat{P}\hat{H} = P\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x)$$

Powinien zatem istnieć

$$= \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(-x)\right)\psi(-x)\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(-x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x)$$

wspólny ciąg wektorów własnych, stany o określonej energii mogą mieć określoną parzystość. Własność ta pozwala nam na poszukiwanie dwóch rodzajów funkcji własnych hamiltonianu - parzystych i nieparzystych. W obu przypadkach problem równania własnego hamiltonianu ulega uproszczeniu. Wystarczy znaleźć funkcje własne w obszarze dodatnich wartości  $x$  i skorzystać z określonej parzystości:

$$\psi(-x) = \pm\psi(x)$$

W obszarze, w którym potencjał jest równy zero  $x \in (-L/2, L/2)$ , równanie własne hamiltonianu jest takie samo jak dla cząstki swobodnej. Funkcje własne powinny mieć ogólną postać:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

gdzie stała  $k$  wiąże się z energią relacją:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Możemy rozdzielić rozwiązania parzyste:

$$\psi_I^+(x) = A(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A \cos(kx)$$

i nieparzyste:

$$\psi_I^-(x) = -iA(e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2A \sin(kx).$$

W obszarze, w którym potencjał jest różny od zera, jego wartość jest stała i wynosi  $V_0$ . Ponieważ rozważamy energie  $E < V_0$ , rozwiązanie równania własnego ma postać taką samą jak wewnątrz schodka potencjału:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$$

gdzie

$$\beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}V_0 - k^2}$$

Ze względu na określoną parzystość szukamy funkcji falowej w przedziale dodatnich  $x$ . Zauważmy, że funkcja powinna dążyć do zera dla  $x$  zmierzających do nieskończoności. Żeby to było spełnione stała  $C$  musi się zerować. Zatem w obszarze  $x \in (L/2, \infty)$  funkcja falowa ma postać:

$$\psi_{II}(x) = De^{-\beta x}.$$

Znamy więc postać funkcji w dwóch rozłącznych otwartych przedziałach zmienności argumentu. Nie jest natomiast jeszcze określona w punkcie skoku potencjału  $x=L/2$ . Ze względu na występowanie w hamiltonianie odpowiadającego energii kinetycznej operatora różniczkowego, w każdym punkcie przestrzeni funkcja falowa musi być ciągła wraz z pierwszą pochodną. Dla rozwiązań parzystych warunki ciągłości funkcji i pochodnej w punkcie  $x=L/2$  mają postać:

$$\psi_I\left(\frac{L}{2}\right) = \psi_{II}\left(\frac{L}{2}\right) \Rightarrow 2A \cos(kL/2) = De^{-\beta L/2}$$

$$\psi'_I\left(\frac{L}{2}\right) = \psi'_{II}\left(\frac{L}{2}\right) \Rightarrow 2kA \sin(kL/2) = \beta D e^{-\beta L/2}$$

Równania te określają związki pomiędzy występującymi w funkcjach stałymi.

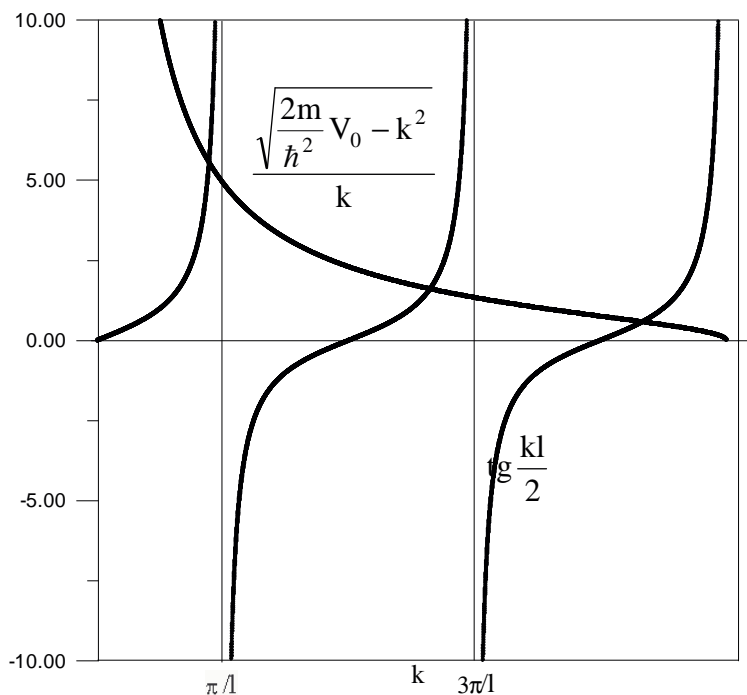
Dzieląc stronami oba równania pozbywamy się z nich stałych A i B. Pozostaje warunek:

$$k \operatorname{tg}(kL/2) = \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 - k^2}$$

stanowiący nieliniowe równanie algebraiczne ograniczające możliwość wyboru liczby falowej  $k$  i w rezultacie determinujące dopuszczalne wartości energii. Widmo energii będzie dyskretne. Poniżej znajduje się ilustracja graficznej metody wyznaczania dopuszczalnych wartości liczby falowej  $k$ . Szukamy punktów przecięcia dwóch krzywych:

$$\operatorname{tg}(kL/2) \quad \text{z} \quad \frac{\beta}{k} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 - k^2} .$$

Równania te należy rozwiązać numerycznie. Poniżej znajduje się ilustracja graficznej metody wyznaczania dopuszczalnych wartości liczby falowej  $k$ .



Dla rozwiązań nieparzystych warunki ciągłości są następujące:

$$2A \sin(kL/2) = D e^{-\beta L/2}$$

$$-2kA \cos(kL/2) = \beta D e^{-\beta L/2}$$

Stąd uzyskujemy równanie na k:

$$-\operatorname{ctg}(kL/2) = \frac{\beta}{k} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0 - k^2}$$

Równania te należy rozwiązać numerycznie. Po wyliczeniu  $k$  (energii) wracamy do jednego z warunków ucięcia funkcji i wyliczamy stałą D:

$$D = 2A \cos(kL/2) e^{\beta L/2} \quad \text{dla funkcji parzystych,}$$

$$D = 2A \sin(kL/2) e^{\beta L/2} \quad \text{dla funkcji nieparzystych.}$$

Stałą A wyznaczamy z warunku unormowania:

$$2A^2 \left( \int_0^{L/2} 4 \cos^2(kx) dx + 4 \cos^2(kL/2) e^{\beta L} \int_{L/2}^{\infty} e^{-2\beta x} dx \right) = 1 \text{ dla funkcji parzystych}$$

$$2A^2 \left( \int_0^{L/2} 4 \sin^2(kx) dx + 4 \sin^2(kL/2) e^{\beta L} \int_{L/2}^{\infty} e^{-2\beta x} dx \right) = 1 \text{ dla nieparzystych.}$$

Nie będziemy wykonywać tych rachunków analitycznie. Do rachowania możemy posłużyć się komputerem i przy jego pomocy przeanalizować możliwe rozwiązania

Oczywiście przedyskutowane powyżej stany związane nie wyczerpują wszystkich możliwych stanów energetycznych układu. Przedyskutowaliśmy tylko przypadek  $E < V_0$ , odpowiadający stanom związanym w studni. Energie stanów związanych tworzą widmo dyskretne (cząstka klasyczna mogłaby posiadać dowolne energie), funkcje falowe są zlokalizowane wewnątrz studni i na jej obrzeżu. Głębokość wnikania cząstki w barierę zależy od geometrii studni i energii cząstki (w przypadku klasycznym nie było możliwości wniknięcia w barierę potencjału wyższą od energii cząstki).

Funkcje falowe odpowiadające rozwiązaniom dla energii większej od wysokości bariery nie są zlokalizowane, rozciągają się w całej przestrzeni, a energie tworzą widmo ciągłe. Do tego problemu powrócimy w niedalekiej przyszłości.

### Podsumowanie III.

- Dla cząstki swobodnej jest sens rozpatrzyć trzy wielkości fizyczne: położenie, pęd, energia.
- Znaleźliśmy wartości i wektory własne operatora pędu. Wektory własne tworzą widmo ciągłe, funkcje własne stanowią fale płaskie, normujemy je do delty Diraca.
- Energia może być jednocześnie określona z pędem. Wektory własne są wspólne. Widmo wartości własnych energii jest dwukrotnie zdegenerowane.
- Przedyskutowaliśmy problem rozpraszania cząstki jednowymiarowej na schodku potencjału.
- Wprowadziliśmy nową nie występującą w mechanice klasycznej wielkość fizyczną - parzystość. Jeżeli jej operator komutuje z hamiltonianem służy ona do klasyfikacji stanów, umożliwiając jednocześnie uproszczenie rachunków.
- Rozwiązaliśmy problem stanów związanych w prostokątnej studni potencjału. Energie stanów związanych tworzą widmo dyskretne, funkcje falowe są zlokalizowane wewnątrz studni i na jej obrzeżu.

#### IV.

##### Nieskończenie głęboka studnia potencjału.

Obliczenia poziomów energetycznych w studni potencjału znacznie się upraszczają w przypadku gdy głębokość studni dąży do nieskończoności. Przedyskutujemy ten przypadek bardziej szczegółowo nie tylko ze względu na możliwość wykonania rachunków analitycznych do końca, lecz również dlatego, że modelu nieskończenie głębokiej studni używa się w wielu rachunkach zarówno analitycznych jak i numerycznych.

W granicy  $V_0 \rightarrow \infty$  wykładnik  $\beta$  w eksponencie funkcji falowej wewnątrz bariery (dla  $x > L/2$ ) również dąży do nieskończoności. W rezultacie zasięg wnikania funkcji falowej w barierę staje się nieskończenie mały, funkcja falowa zeruje się na jej granicy i naturalnie w całym wnętrzu bariery również. Warunki na  $k$  ulegają uproszczeniu. Dla rozwiązań parzystych otrzymujemy:

$$k \operatorname{ctg}(kL/2) = \beta = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2} \xrightarrow{V_0 \rightarrow \infty} \infty,$$

a dla nieparzystych

$$k \operatorname{ctg}(kL/2) = \infty$$

Pierwszy z nich jest spełniony jeżeli argument funkcji tangens jest nieparzystą wielokrotnością  $\pi/2$ .

$$\frac{kL}{2} = (2n+1)\frac{\pi}{2} \text{ czyli } k = \frac{(2n+1)\pi}{L}$$

Drugi, jeżeli argument kotangensa jest wielokrotnością  $\pi$ :

$$\frac{kL}{2} = n\pi \text{ czyli } k = \frac{2n\pi}{L}$$

Łącząc oba warunki otrzymujemy dla  $k$  wszystkie dopuszczalne wartości:

$$k_n = \frac{n\pi}{L},$$

gdzie  $n$  przyjmuje dowolne wartości naturalne.

Energie układu wyrażają się przez  $n$ :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

Najniższej energii odpowiada  $n=1$ , energie pozostałych poziomów są coraz bardziej odległe i proporcjonalne do  $n^2$ .

Całe widmo energii jest dyskretne. Kolejne poziomy energetyczne odpowiadają na przemian parzystym i nieparzystym funkcjom falowym. Funkcja falowa stanu podstawowego zawsze jest parzysta.

Przejście graniczne z głębokością studni do nieskończoności, powoduje, że na jej brzegach funkcja falowa znika. Cząstki nie penetrują obszaru o nieskończonej energii. Powoduje to pozorną nieciągłość pochodnej funkcji falowej w tym punkcie. Pozorną, gdyż w realnych układach bariera potencjału może być znacznie wyższa niż energie poziomów, które nas interesują, ale nie może być nieskończenie wysoka. Zawsze traktować ją powinniśmy jako granicę bariery skończonej, a w tym przypadku nie ma nieciągłości. Co najwyżej tłumienie funkcji falowej na brzegu bariery może być bardzo silne.

Przejście graniczne z wysokością bariery do nieskończoności można przedyskutować posługując się programami STUDNIA1 i STUDNIA2.

Nieskończenie głęboka studnia potencjału nie jest w praktyce realizowalna przez układy fizyczne. Jednakże często posługujemy się nią w wielu zastosowaniach, szczególnie w rachunkach numerycznych, w których z czysto rachunkowych powodów musimy ograniczyć



się do skończonego obszaru przestrzeni i wygodne jest żądanie zerowania się funkcji falowej na jego brzegach.

### **Pudło periodyczności.**

W rachunkach analitycznych natomiast dokonujemy często nieco innego zabiegu, polegającego na umieszczeniu cząstki w tzw. pudle periodyczności. Dzielimy przestrzeń na odcinki o długości  $L$ , dużej w porównaniu z rozmiarami badanych układów. Żądamy, by funkcja falowa przyjmowała takie same wartości na brzegach tego obszaru:

$$\psi\left(-\frac{L}{2}\right) = \psi\left(\frac{L}{2}\right)$$

Przy takim założeniu funkcje własne operatora pędu (dla cząstki swobodnej również operatora energii) muszą spełniać warunek:

$$e^{-ikL/2} = e^{ikL/2}$$

Ogranicza on widmo operatora. Liczba falowa może przyjmować tylko dyskretne wartości będące wielokrotnością  $2\pi/L$ :

$$k_n = \frac{2\pi n}{L},$$

gdzie  $n$  jest dowolną liczbą naturalną. Również energie cząstki swobodnej mogą przyjmować tylko dyskretne wartości:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n^2$$

Jednakże w granicy dużych rozmiarów  $L$ , odległości pomiędzy skwantowanymi wartościami pędu i energii dążą do zera. Mówimy o widmie quasi-dyskretnym. Pozwala to na korzystanie z wszystkich zalet widma dyskretnego w zastosowaniu do problemów, w których widmo wartości własnych jest faktycznie ciągłe. Możemy np. całkowanie po widmie wartości własnych zastąpić sumowaniem. Możemy również unormować funkcje własne nie do delty Diraca, lecz do delty Kroneckera. Funkcje:

$$\varphi_{k_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x}$$

tworzą w tak spreparowanej przestrzeni ciąg ortonormalny.

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{L/2} \varphi_{k_m}^*(x) \varphi_{k_n}(x) dx &= \int_{-L/2}^{L/2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ik_m x} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x} dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{i(k_n - k_m)x} dx = \\ &= \frac{2 \sin((k_m - k_n)L/2)}{L(k_m - k_n)} = \frac{2 \sin((m - n)\pi)}{2\pi(m - n)} = \delta_{mn} \end{aligned}$$

Zabiegu tego dokonujemy w przypadkach gdy łatwiej jest operować widmem dyskretnym. Na zakończenie rachunków dokonujemy przejścia granicznego z  $L$  do  $\infty$ .

### **Oscylator harmoniczny.**

Jednym z niewielu problemów mechaniki kwantowej, dla którego potrafimy wykonać wszystkie rachunki analitycznie jest problem oscylatora harmonicznego. Jest on odpowiednikiem klasycznego układu złożonego z cząstki w polu sił sprężystych. Potencjał oscylatora harmonicznego jest proporcjonalny do kwadratu odległości cząstki od położenia równowagi (za położenie równowagi przyjmujemy początek układu):

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2,$$

gdzie  $k$  jest współczynnikiem sprężystości. Zazwyczaj zastępujemy go inną stałą przyjmując:

$$k = m\omega^2$$

Hamiltonian układu ma postać:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

### Przejście do zmiennych bezwymiarowych.

Korzystnie by było pozbyć się występujących w hamiltonianie stałych. Możemy tego dokonać dobierając odpowiednio jednostki odległości i energii. Przyjmijmy za jednostkę długości  $a$ . Wstawiając to do hamiltonianu otrzymujemy:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2ma^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} a^2 x^2$$

Jednostkę długości  $a$  dobieramy tak, by ujednocilić stałe w obu składnikach hamiltonianu.

Żądamy:

$$\frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{m\omega^2}{2} a^2.$$

Stąd:

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

co po wstawieniu do hamiltonianu daje:

$$H = \left( -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) \frac{\hbar\omega}{2}$$

Jeżeli za jednostkę energii przyjmiemy

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2}$$

uzyskamy tzw. bezwymiarową postać hamiltonianu:

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2$$

### Równanie własne oscylatora harmonicznego.

Równanie własne

$$\left( -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - E \right) \psi(x)$$

rozwiązujemy stosując podstawienie:

$$\psi(x) = e^{-x^2/2} \varphi(x),$$

dzięki któremu dla funkcji  $\varphi(x)$  uzyskujemy równanie:

$$\begin{aligned} 0 &= \left( -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 - E \right) e^{-x^2/2} \varphi(x) = -\frac{d}{dx} \left( (-x) e^{-x^2/2} \varphi(x) + e^{-x^2/2} \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) + (x^2 - E) e^{-x^2/2} \varphi(x) = \\ &= e^{-x^2/2} \left( 1 - x^2 + 2x \frac{d}{dx} - \frac{d^2}{dx^2} + x^2 - E \right) \varphi(x) = e^{-x^2/2} \left( 1 + 2x \frac{d}{dx} - \frac{d^2}{dx^2} - E \right) \varphi(x) \end{aligned}$$

Ostatecznie funkcja  $\varphi(x)$  musi spełniać równanie:

$$\varphi'' - 2x\varphi' + (E - 1)\varphi = 0$$

Jest to znane w matematyce równanie, które dla

$$E - 1 = 2n,$$

z  $n$  przebiegającym wartości 0,1, 2,....., posiada rozwiązania w postaci wielomianów stopnia  $n$ , noszących nazwę wielomianów Hermite'a:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

Dla wartości  $E$  nie spełniających podanego warunku równanie własne hamiltonianu nie posiada rozwiązań skończonych w całej przestrzeni. Uzyskaliśmy więc dyskretny układ poziomów energetycznych:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

wraz z odpowiadającymi im funkcjami własnymi:

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

Jeżeli za stałe  $N_n$  przyjmiemy

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} n! 2^n}},$$

funkcje te stanowią ciąg ortonormalny.

Ponieważ potencjał dany jest funkcją parzystą, hamiltonian komutuje z operatorem parzystości i funkcje własne oscylatora harmonicznego mają określoną parzystość. Parzystym  $n$  odpowiadają funkcje parzyste, nieparzystym  $n$  nieparzyste:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2}$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi}} x e^{-x^2/2}$$

$$\psi_2(x) = \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt[4]{\pi}} (2x^2 - 1) e^{-x^2/2}$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt[4]{\pi}} (2x^2 - 3) x e^{-x^2/2}$$

Problem oscylatora harmonicznego jest jednym z nielicznych problemów mechaniki kwantowej posiadającym analityczne rozwiązanie. W wielu problemach, które rozwiązań analitycznych nie posiadają można zastosować go do obliczeń przybliżonych. Zauważmy, że jeżeli mamy do czynienia z potencjałem posiadającym w pewnym punkcie przestrzeni minimum, możemy potencjał rozwinąć w szereg potęgowy względem odległości od minimum:

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{2} V''(0)x^2 + \dots$$

Ograniczając rozwinięcie do wyrazów kwadratowych w  $x$ , przybliżamy potencjał układu potencjałem oscylatora harmonicznego.

Przykład:

Jamę potencjału daną wyrażeniem:

$$V(x) = V_0(1 - e^{-\lambda x^2})$$

w przybliżeniu harmonicznym zastępujemy potencjałem:

$$V^h(x) = V_0 \lambda x^2$$

Ilustrację stanowi program JAMAEXP. Sprawdźmy w jakich warunkach przybliżenie harmoniczne pracuje.

#### **Podsumowanie IV.**

- Kontynuując problem cząstki w prostokątnej jamie potencjału przeszliśmy z głębokością jamy do nieskończoności. W rezultacie otrzymaliśmy dla energii zbiór dyskretnych wartości własnych, odpowiadających na przemian parzystym i nieparzystym funkcjom własnym. Funkcje falowe nie wnikają w głąb nieskończonej bariery, zerują się na jej brzegu.
- Wprowadziliśmy pojęcie pudła periodyczności. Zamknięta w nim cząstka posiada quasi dyskretnie widmo wartości własnych.
- Rozwiązaliśmy jeden z nielicznych problemów posiadających rozwiązanie analityczne, czyli problem własny oscylatora harmonicznego. Ponieważ prawie każdą funkcję posiadającą minimum można w jego okolicy przybliżyć parabolą, rozwiązanie dla oscylatora harmonicznego wykorzystuje się w wielu rachunkach przybliżonych.

## V.

### Numeryczne rozwiązywanie równania własnego.

Istnieje cały szereg metod numerycznych służących do rozwiązywania równań własnych. Chciałbym przedstawić przynajmniej jedną, którą każdy ze słuchaczy mógłby w prosty sposób zaprogramować. Jednowymiarowy problem własny

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right) \psi(x) = 0$$

stanowi równanie różniczkowe drugiego rzędu, które przy odpowiednim wyborze jednostek można sprowadzić do bezwymiarowej postaci:

$$\psi''(x) = (V(x) - E)\psi(x).$$

Rozwiązać je możemy tzw. metodą różnicową. Polega ona na podziale obszaru zmienności argumentu funkcji na małe odcinki, zastąpieniu w równaniu różniczkowym pochodnych ilorazami różnicowymi i wyrażeniu funkcji w pewnym punkcie poprzez jej wartości w punktach sąsiednich.

Szukamy funkcji falowej w punkcie  $x$ . Niech  $\Delta x$  stanowi krok całkowania. Rozwijamy w szereg potęgowy wokół punktu  $x$  funkcję  $\psi(x + \Delta x)$

$$\psi(x + \Delta x) = \psi(x) + \psi'(x)\Delta x + \frac{1}{2}\psi''(x)(\Delta x)^2,$$

następnie funkcję  $\psi(x + 2\Delta x)$ :

$$\psi(x + 2\Delta x) = \psi(x) + 2\psi'(x)\Delta x + 2\psi''(x)(\Delta x)^2.$$

Pierwsze rozwinięcie mnożymy przez 2 i odejmujemy od drugiego:

$$\psi(x + 2\Delta x) - 2\psi(x + \Delta x) = -\psi(x) + \psi''(x)(\Delta x)^2.$$

Pozbyliśmy się z wyrażenia pierwszej pochodnej funkcji falowej. Teraz przegrupowujemy wyrazy:

$$\psi(x + 2\Delta x) = 2\psi(x + \Delta x) - \psi(x) + \psi''(x)(\Delta x)^2,$$

następnie drugą pochodną zastępujemy wyrażeniem wynikającym z równania własnego

$$\psi(x + 2\Delta x) = 2\psi(x + \Delta x) - \psi(x) + (\Delta x)^2 (V(x) - E)\psi(x).$$

Uzyskałmy więc przepis na wyrażenie wartości funkcji w pewnym punkcie poprzez jej wartości w punktach poprzedzających.

Zamykamy układ w nieskończenie głębokiej jamie potencjału w celu uzyskania warunków brzegowych polegających na zerowaniu się funkcji falowej na obu jej brzegach. Jej szerokość  $L$  powinniśmy dobrać na tyle dużą, by nie ograniczało funkcji falowej rozpatrywanego układu. Dzielimy obszar zmienności  $x$  na  $N$  odcinków. Jeżeli kolejne punkty przestrzeni oznaczymy przez

$$x_n = n \Delta x,$$

poprzednie równanie przyjmuje postać:

$$\psi(x_{n+2}) = 2\psi(x_{n+1}) - \psi(x_n) + (\Delta x)^2 (V(x_n) - E)\psi(x_n).$$

Możemy więc wyznaczyć wartość funkcji w dowolnym punkcie, jeżeli znamy ją w dwóch punktach poprzednich. Musimy ją zadać w dwóch pierwszych punktach.

Startując od brzegu nieskończonej bariery potencjału zakładamy zerowanie się funkcji w pierwszym punkcie:

$$\psi(x_0) = 0$$

W drugim punkcie możemy przyjąć dowolną, najlepiej małą wielkość (groźba przekroczenia maksymalnej wielkości liczby w komputerze), np.

$$\psi(x_1) = 0.000001$$

Jej konkretna wartość nie ma znaczenia ze względu na unormowanie funkcji, którego dokonamy po rozwiązaniu równania.

Jesteśmy więc przygotowani do rozwiązania równania różniczkowego. W równaniu własnym jednakże (w odróżnieniu od innych równań różniczkowych) niewiadomą jest nie tylko funkcja własna, ale również energia. Stanowi to dodatkowe utrudnienie przy rozwiązywaniu problemu metodą różnicową. W celu wyznaczenia  $E$  posługujemy się zazwyczaj metodą tzw. "shooting" (strzałów). Metoda ta polega na założeniu pewnej wartości  $E$ , rozwiązaniu równania różniczkowego i sprawdzeniu czy uzyskana funkcja falowa zeruje się na drugim brzegu studni. Jeżeli nie, zmieniamy wartość  $E$  i ponownie rozwiązujemy. Do wybierania można użyć bisekcji, lub innej metody.

Funkcjonowanie metody zilustrowane jest w programie STUDNIA5. Zastosowanie wraz z porównaniem do przybliżenia harmonicznego w programie JAMAEXP.

### Ciągłe widmo wartości własnych. Jednowymiarowe problemy rozproszeniowe.

Powróćmy do przedyskutowanej poprzednio studni potencjału o skończonej wysokości, zmienimy jednak parametryzację. Przyjmijmy zerowy potencjał poza obszarem studni, czyli dla  $|x| > L/2$ , natomiast  $-V_0$  w jej wnętrzu, czyli dla  $|x| < L/2$ .

Odpowiada to dodaniu do potencjału stałej  $-V_0$ . Zauważmy, że manewr taki nie zmieni funkcji własnych, gdyż stałą z potencjału zawsze możemy przesunąć do energii. W rezultacie stanowi on zmianę energii odniesienia. Energia nie jest wartością bezwzględną, tak naprawdę mierzalne są jedynie jej różnice. Poprzednio energie liczyliśmy od dna studni, teraz od jej krawędzi. Jest to korzystniejsze ze względu na łatwość odróżnienia stanów związanych od zdelokalizowanych.

Energiom  $E < 0$  odpowiada widmo dyskretne stanów związanych, a  $E > 0$  widmo ciągłe stanów nie związanych. Podział taki jest znacznie klarowniejszy. W poprzedniej dyskusji prostokątnej studni potencjału liczyliśmy energie względem jej dna, w celu umożliwienia dokonania przejścia granicznego z  $V_0$  do nieskończoności.

Po tej dygresji przejdźmy do analizy problemu. Tym razem zajmiemy się stanami nie związanymi, którym odpowiadają energie wyższe od krawędzi studni. Zakładamy, że cząstka ma określoną energię. Musimy poszukać stanów własnych hamiltonianu.

Ze względu na schodkowy charakter potencjału możemy przestrzeń podzielić na trzy obszary:

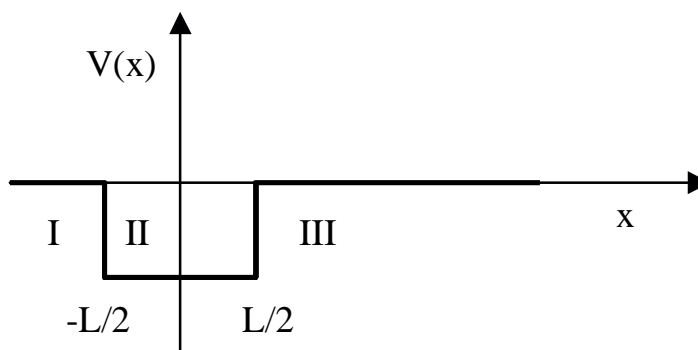
- I.  $x < -L/2$ ,
- II.  $-L/2 < x < L/2$
- III.  $x > L/2$

W obszarze I i III potencjał jest równy zero. Hamiltonian, a zatem również funkcje falowe mają postać taką samą jak w przypadku cząstki swobodnej. Przyjmijmy:

$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\psi_{III} = Ce^{ikx} + De^{-ikx}$$

gdzie  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ .



W obszarze II równanie własne ma postać:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0).$$

Ponieważ energia oraz wielkość  $V_0$  są dodatnie, wprowadzamy oznaczenie:

$$q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)}$$

i ogólne rozwiązanie równania własnego przyjmuje postać:

$$\psi_{II} = \alpha e^{iqx} + \beta e^{-iqx}.$$

Jeżeli teraz sklejmy rozwiązania z trzech obszarów narzucając warunki ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej w punktach ich połączenia, uzyskamy 4 równania, które muszą być spełnione przez stałe zawarte w rozwiązaniach ogólnych. Warunek unormowania funkcji falowych stanowi piąte równanie. Jeżeli podobnie jak poprzednio zażądamy określonej parzystości rozwiązań, otrzymamy szósty warunek. Ponieważ jednak w rozwiązaniach ogólnych równań różniczkowych pojawiło się 6 dowolnych stałych:  $A, B, C, D, \alpha, \beta$ , jest ich wystarczająca liczba by problem posiadał rozwiązanie dla dowolnych energii. Energie  $E > 0$  tworzą widmo ciągłe. Pamiętajmy, że dla  $E < 0$  liczba warunków przekraczała o 1 liczbę dowolnych stałych i ich spełnienie doprowadziło do dyskretnego widma energii.

Ze względów fizycznych rozważać będziemy proces niesymetryczny względem inwersji (zmiany znaku) zmiennej  $x$ . Nie będziemy więc żądać określonej parzystości rozwiązań (pomimo komutacji operatora parzystości z hamiltonianem, funkcje własne mogą lecz nie muszą być parzyste).

Zakładamy, że obserwujemy strumień cząstek docierający do studni potencjału z lewej strony (od strony ujemnych wartości  $x$ ). W przypadku klasycznym cząstka pokonałaby studnię zwiększając swoją prędkość na jej lewej krawędzi i powracając do poprzedniej prędkości na krawędzi prawej. Zmiany prędkości moglibyśmy policzyć z prawa zachowania energii. Ważne jest, że poruszałyby się cały czas w prawo.

Cząstka kwantowa zachowuje się nieco inaczej. Nadbiegająca z lewej strony cząstka może pokonać studnię potencjału i przejść na jej prawą stronę, lecz z określonym prawdopodobieństwem może również odbić się od pierwszej, lub drugiej krawędzi studni. Funkcja falowa cząstki po lewej stronie studni oraz w jej wnętrzu powinna być kombinacją funkcji falowej odpowiadającej ruchowi w prawo i ruchowi w lewo. Funkcja falowa po prawej stronie studni zawierać będzie jedynie składową odpowiadającą ruchowi cząstki w prawo (nie ma już przeszkody, od której mogłaby się odbić). Tak postawiony problem ma jednoznaczne rozwiązanie, ponieważ w rozwiązaniu ogólnym w obszarze III musimy odrzucić funkcję opisującą cząstkę poruszającą się w lewo, czyli rozwiązanie odpowiadające ujemnemu pędowi. Jest to fala płaska z ujemną liczbą falową. Żądamy zatem zerowania się stałej  $D$ . Uzyskaliśmy dodatkowy warunek na jedną stałą i rozwiązanie powinno być jednoznaczne.

Warunki ciągłości mają postać:

W punkcie  $-L/2$ :

$$Ae^{-ikL/2} + Be^{ikL/2} = \alpha e^{-iqL/2} + \beta e^{iqL/2}$$

oraz

$$ik(Ae^{-ikL/2} - Be^{ikL/2}) = iq(\alpha e^{-iqL/2} - \beta e^{iqL/2})$$

W punkcie  $L/2$ :

$$\alpha e^{iqL/2} + \beta e^{-iqL/2} = Ce^{ikL/2}$$



oraz

$$iq(\alpha e^{iqL/2} + \beta e^{-iqL/2}) = ikCe^{ikL/2}$$

Przy użyciu tych czterech równań (zespolonych) możemy stałe (naogół zespolone)  $B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $C$  wyrazić poprzez stałą  $A$ .

Ponieważ hamiltonian nie komutuje z operatorem pędu, jego funkcje własne nie są funkcjami własnymi pędu w całej przestrzeni. Jednakże asymptotycznie (w dużej odległości od studni) możemy je na funkcje własne pędu rozłożyć, a współczynniki rozwinięcia zinterpretować jako odpowiednie prawdopodobieństwa.

I tak z lewej strony studni rozkładamy funkcję falową na strumień cząstek przechodzących w prawo (pęd dodatni) z prawdopodobieństwem  $|A|^2$ , oraz strumień cząstek odbitych (pęd ujemny) z prawdopodobieństwem  $|B|^2$ . Z prawej strony studni mamy jedynie strumień cząstek przechodzących w prawo z prawdopodobieństwem  $|C|^2$ . Stosunki odpowiednich prawdopodobieństw mają interpretację współczynników odbicia i przejścia przez studnię. Współczynnik przejścia (prawdopodobieństwo przejścia przez studnię) jest:

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2},$$

natomiast współczynnik (prawdopodobieństwo) odbicia:

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

Wykonując rachunki można się przekonać, że suma obu współczynników jest równa 1. Rachunki są na tyle elementarne, że nie będziemy ich wykonywać, podam jednak końcowe wyrażenie na współczynnik przejścia:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{k}{q} - \frac{q}{k} \right)^2 \sin^2(qL)}$$

Naturalnie musi być spełniony związek:

$$R + T = 1$$

Zauważmy, że współczynnik przejścia  $T$  (poprzez  $k$  i  $q$ ) zależy od energii i rozmiarów studni. Drugi składnik mianownika jest nieujemny (dzięki czemu współczynnik transmisji nie może przekraczać 1), ale dla pewnych energii może być równy 0 (dla tych energii prawdopodobieństwo przejścia jest równe 1). Stany odpowiadające takim energiom nazywamy rezonansowymi. Pojawiają się one gdy

$$\sin(qL) = 0$$

co zachodzi dla

$$qL = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)} = n\pi$$

czyli dla energii danych wyrażeniem:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} - V_0$$

Odpowiada to sytuacji, w której szerokość studni jest wielokrotnością długości fali odpowiadającej cząstce w jej wnętrzu.

Zależność współczynników przejścia od energii cząstki oraz pojawiające się przy określonych energiach stany rezonansowe ilustruje program REZONANS. Zwróćmy uwagę na podobieństwa i różnice rozkładu gęstości w stanach zlokalizowanych i rezonansowych.

### Tunelowanie przez barierę potencjału.

Podobny problem rozproszeniowy przedyskutować można dla bariery potencjału. Dla zakresu energii większych od wysokości bariery  $E > h$ , rachunek prowadzimy identycznie jak powyżej, zastępujemy jedynie ujemny potencjał w jamie dodatnią wysokością bariery w obszarze II:  $V(x) = h$ . Rozwiązania są jakościowo identyczne jak w przypadku studni.

Dla energii mniejszych od wysokości bariery sytuacja jest odmienna, w obszarze II zmienia się wtedy charakter funkcji falowej. Nie będzie kombinacją fal płaskich, lecz kombinacją funkcji eksponencjalnych z rzeczywistym wykładnikiem.

$$\psi_{II} = \alpha e^{iqx} + \beta e^{-iqx} \rightarrow \psi_{II} = \alpha e^{-\kappa x} + \beta e^{\kappa x}$$

gdzie

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(h - E)}$$

Zauważmy, że jeżeli dopuścimy dla  $q$  wartości urojone, to

$$q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - h)} = i\kappa.$$

Można więc zachować poprzednią postać funkcyjną i wykorzystać poprzedni rachunek, pamiętając o urojonych wartościach  $q = i\kappa$ . Wstawmy to do wzoru na transmisję:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{k}{i\kappa} - \frac{i\kappa}{k} \right|^2 \sin^2(i\kappa L)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left| \frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right|^2 \operatorname{sh}^2(\kappa L)}$$

Zauważmy, że współczynnik transmisji nie może być równy 1. Stany rezonansowe występują jedynie dla energii wyższych od wysokości bariery. Natomiast ze względu na rosnącą do nieskończoności funkcję  $\operatorname{sh}(x)$ , prawdopodobieństwo transmisji spada do zera przy dużych szerokościach bariery.

Zależność współczynnika przejścia od energii, oraz rozkłady gęstości prawdopodobieństwa przebadac można przy użyciu programu BARIERA.

### Podsumowanie V.

- Poznaliśmy prostą numeryczną metodę rozwiązywania problemu własnego. W równaniu różniczkowym pochodne zastępujemy ilorazami różnicowymi na siatce punktów, uzyskujemy iteracyjne równanie, w którym wartość funkcji w następnym punkcie determinowana jest przez wartości w dwóch punktach poprzednich. Wartość własną dobieramy metodą „shootingu”, tak by wartość funkcji falowej zerowała się na końcu przedziału.
- Przeszliśmy do dyskusji stanów niezwiązanych (rozproszeniowych) dla cząstki w obecności jamy lub bariery potencjału. Widmo energetyczne dla stanów niezwiązanych jest ciągłe. Przedyskutowaliśmy zależność prawdopodobieństwa transmisji i odbicia od energii cząstki.
- Dla określonych energii pojawiają się stany, dla których prawdopodobieństwo transmisji jest równe 1. Stany te nazywamy rezonansowymi.

## VI.

### Czas w mechanice kwantowej.

Kilka lat temu zapytany przez dziecko w wieku szkolnym o budowę atomu, odpowiedziałem, że atom składa się z ciężkiego dodatnio naładowanego jądra i krążącego wokół niego ujemnego ładunku - elektronu. Ta odruchowa odpowiedź spowodowała jednak późniejszą refleksję. Przecież posłużyłem się klasycznym obrazkiem, przemawiającym wprawdzie do wyobraźni, ale nieprawidłowym. Aparat matematyczny mechaniki kwantowej pozwala nam określić rozkład prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w przestrzeni wokół jądra, ale o krążeniu elektronu wokół niego nie ma mowy. Wręcz przeciwnie. W stanach stacjonarnych, również w przypadku niezerowego momentu pędu rozkład prawdopodobieństwa jest niezmienny w czasie. Możliwość uzyskania wielu informacji o stanach układów kwantowych bez konieczności wprowadzania czasu, jest wielką zaletą tej teorii. Czas powoduje dodatkową komplikację i tak żmudnych rachunków. Zawsze, jeżeli tylko jest to możliwe eliminujemy czas z obliczeń. Jednakże różne zdarzenia występują w różnej kolejności. Są przyczyny i skutki. Bez pojęcia czasu nie jesteśmy w stanie rozwiązać wielu problemów. Najwyższy więc czas zdefiniować ten niezwykle ważny parametr teorii i nauczyć się nim posługiwać.

Zresztą nawet fizycy posługujący się w pracy mechaniką kwantową i rozumujący jej językiem odczuwają niedosyt interpretacyjny. Powinno coś zmieniać się w czasie, poruszać, krążyć.

Spróbujmy ożywić (wprowadzić w ruch) układy kwantowe.

#### Zależne od czasu równanie Schroedingera.

Zgodnie z wprowadzoną przeze mnie numeracją, zależność od czasu wprowadza postulat V mechaniki kwantowej. Dotychczas w ogóle nie użyliśmy słowa czas, możemy postulat ten potraktować jako jego kwantowomechaniczną definicję. Będziemy musieli jednak sprawdzić czy wprowadzona wielkość fizyczna posiada własności, których od czasu oczekujemy. Parametr ten powinien przede wszystkim określać kolejność zdarzeń, a ponadto powinien w granicy klasycznej korespondować z czasem zdefiniowanym poprzez równania Newtona.

Postaramy się poszukać odpowiedzi na to pytanie.

W postulacie V zażądaliśmy, żeby ewolucja czasowa układu określona była przez równanie Schroedingera zależne od czasu:

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

Hamiltonian naogół może zależeć od czasu (oddziaływanie z polami zewnętrznymi), dlatego umieściłem czas jako jego argument. Założmy jednak, że hamiltonian od czasu nie zależy:

$$H(t) = H$$

Wówczas równanie własne hamiltonianu będzie miało niezależne od czasu rozwiązania

$$H\phi_n(x) = E_n\phi_n(x).$$

Korzystając z zupełności bazy utworzonej przez jego funkcje własne, możemy szukać rozwiązań zależnych od czasu w postaci ich kombinacji liniowej:

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n(t)\phi_n(x)$$

Zależność czasową zawierają współczynniki rozwinięcia. Po wstawieniu tego rozwinięcia do zależnego od czasu równania Schroedingera uzyskujemy:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t)\phi_n(x) = H \sum_n C_n(t)\phi_n(x) = \sum_n C_n(t)E_n\phi_n(x)$$

Porównując w tym wyrażeniu współczynniki przy różnych funkcjach własnych otrzymujemy równanie różniczkowe na współczynniki  $C_n(t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_n(t) = E_n C_n(t)$$

Jego rozwiązanie po uwzględnieniu warunku początkowego ma postać:

$$C_n(t) = C_n(0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

a pełna funkcja falowa:

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n(0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \phi_n(x)$$

W przypadku gdy tylko jeden ze współczynników  $C_n$  jest różny od zera w chwili początkowej, co oznacza że w chwili  $t=0$  stan był stanem własnym hamiltonianu:

$$\psi(x, t) = C_1(0) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \phi_1(x)$$

gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie  $x$

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \text{const}(t)$$

nie zmienia się w czasie. Zmienia się tylko czynnik fazowy funkcji stanu. Układ znajduje się ciągle w tym samym stanie własnym hamiltonianu. Rozwiązania równania własnego hamiltonianu nazywamy stanami stacjonarnymi. W stanie stacjonarnym układ pozostaje nieskończenie długo.

Wystarczy jednak, że różne od zera są dwa współczynniki rozwinięcia na funkcje własne hamiltonianu, gęstość prawdopodobieństwa zmienia się w czasie. Mamy do czynienia ze stanem niestacjonarnym lub inaczej pakietem falowym. Wtedy zależność czasową funkcji falowej wyznaczamy postępując zgodnie z następującym schematem.

1. Zadajemy postać funkcji falowej w chwili początkowej  $t=0$   $\psi(x, 0)$ .
2. Liczymy jej współczynniki rozwinięcia w bazie funkcji własnych hamiltonianu:

$$C_n(0) = \int dx \phi_n^*(x) \psi(x, 0)$$

3. Uwzględniamy zależność czasową współczynników:

$$C_n(t) = C_n(0) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$$

4. Zależne od czasu współczynniki wstawiamy do rozwinięcia:

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n(t) \phi_n(x)$$

### “Spoczywający” pakiet falowy.

Podręcznikowym problemem zawierającym zależność czasową jest pakiet cząstek swobodnych zadany w chwili początkowej krzywą Gaussa.

Cząstka znajdująca się w stanie opisywanym przez taką funkcję falową jest zlokalizowana w skończonym obszarze wokół początku układu. W zależności od wartości współczynnika  $\alpha$  w wykładniku gęstość prawdopodobieństwa jest bardziej lub mniej rozmyta wokół punktu  $x=0$ :

$$\psi(x, 0) = C e^{-\alpha x^2}$$

$C$  - stanowi stałą unormowania. Znajdźmy ją:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |C|^2 e^{-2\alpha x^2} = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-2\alpha x^2} = |C|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

Zatem:

$$C = \sqrt[4]{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

Hamiltonian dla cząstki swobodnej w przestrzeni jednowymiarowej nie zależy od czasu i ma postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Rozwiązania równania własnego już znamy, są następujące:

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad \text{gdzie} \quad \psi_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad \text{i} \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

W celu znalezienia ewolucji czasowej zadanej w chwili początkowej funkcji  $\psi(x,0)$  postępujemy zgodnie z podanym wcześniej schematem. Zaproponowana w postaci gaussiana funkcja falowa nie jest funkcją własną hamiltonianu, rozwijamy ją zatem w bazie funkcji własnych. Ponieważ widmo energii cząstki swobodnej jest ciągłe, musimy użyć wyrażenia całkowego:

$$\psi(x,0) = \int dk C_k(0) \psi_k(x).$$

Współczynniki rozwinięcia uzyskujemy licząc odpowiednie iloczyny skalarne:

$$C_k(0) = \langle \psi_k | \psi(0) \rangle = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} e^{-\alpha x^2} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

Korzystamy teraz z uzyskanej wcześniej zależności czasowej współczynników:

$$C_k(t) = C_k(0) e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{-i\beta k^2 t}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{\hbar}{2m},$$

wstawiamy to do rozwinięcia i wykonujemy całkowanie po wartościach własnych:

$$\psi(x,t) = \int dk C_k(t) \psi_k(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{-i\beta k^2 t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$$

Po wykonaniu całkowania uzyskujemy pełną zależność czasową i przestrzenną funkcji falowej:

$$\psi(x,t) = \frac{C}{2\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4\alpha} + i\beta t}} e^{\frac{-x^2}{4\left(\frac{1}{4\alpha} + i\beta t\right)}} = \frac{C}{\sqrt{1 + 4i\alpha\beta t}} e^{\frac{-\alpha x^2}{1 + 4i\alpha\beta t}}$$

Przyjrzyjmy się uzyskanemu wynikowi. Po podniesieniu w module do kwadratu uzyskujemy rozkład gęstości prawdopodobieństwa:

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2 = \frac{C^2}{\sqrt{1 + 16\alpha^2\beta^2 t^2}} e^{\frac{-2\alpha x^2}{1 + 16\alpha^2\beta^2 t^2}}$$

Pakiet taki rozmywa się w czasie (maleje współczynnik przy  $x^2$ ), zwiększa się szerokość połówkowa pakietu, natomiast nie zmienia się położenie maksimum rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. W chwili początkowej znajdowało się w punkcie  $x=0$  i pozostaje w nim pomimo upływu czasu. Można wyliczyć wartość oczekiwaną pędu w tym stanie, będzie ona równa 0 w dowolnej chwili.

### Pakiet falowy z niezerowym pędem.

Przedyskutowany pakiet “spoczywał” (niezależnie od podziału na części). Wartość oczekiwana pędu pakietu była cały czas zerowa.

Żeby “poruszyć” pakiet, założymy w chwili początkowej funkcję falową z niezerową wartością oczekiwaną pędu:

$$\psi(x,0) = e^{-\alpha x^2} e^{ikx}$$

Wykonujemy podobny do poprzedniego rachunek. Ponieważ nowa funkcja różni się od poprzedniej jedynie czynnikiem fazowym, stała unormowania nie zmieni się. Rozkładamy funkcję w chwili początkowej na funkcje własne hamiltonianu

$$C_q(0) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i(q-k)x} e^{-\alpha x^2} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{(q-k)^2}{4\alpha}}$$

Dołączamy zależność czasową:

$$C_q(t) = C_q(0) e^{-i\frac{E_q}{\hbar}t} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{(q-k)^2}{4\alpha}} e^{-i\frac{\hbar q^2}{2m}t} = \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{(q-k)^2}{4\alpha}} e^{-i\beta q^2 t}, \text{ gdzie } \beta = \frac{\hbar}{2m}$$

Całkujemy po wartościach własnych:

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \int dq C_q(t) \psi_q(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{C}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{(q-k)^2}{4\alpha}} e^{-i\beta q^2 t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iqx} = \\ &= \frac{C e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}}{2\sqrt{\alpha\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\frac{q^2 - 2kq}{4\alpha}} e^{-i\beta q^2 t} e^{iqx} = \frac{C e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}}{2\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4\alpha} + i\beta t}} \exp\left(\frac{-\left(x - \frac{ik}{2\alpha}\right)^2}{\frac{1}{\alpha} + 4i\beta t}\right) \end{aligned}$$

Po przegrupowaniu uzyskujemy:

$$\psi(x,t) = \frac{C e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}}{\sqrt{1 + 4i\alpha\beta t}} \exp\left(\frac{-\alpha\left(x - \frac{ik}{2\alpha}\right)^2}{1 + 4i\alpha\beta t}\right)$$

Sprawdźmy jak zmienia się w czasie średnie położenie pakietu, czyli wartość oczekiwana operatora położenia.

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x,t) x \psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{C^2 e^{-\frac{k^2}{2\alpha}}}{\sqrt{1 + 16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \exp\left(\frac{-\alpha\left(x + \frac{ik}{2\alpha}\right)^2}{1 - 4i\alpha\beta t} + \frac{-\alpha\left(x - \frac{ik}{2\alpha}\right)^2}{1 + 4i\alpha\beta t}\right) = \\ &= \frac{C^2 e^{-\frac{k^2}{2\alpha}}}{\sqrt{1 + 16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \exp\left(\frac{-\alpha\left(2x^2 - \frac{k^2}{2\alpha^2} + 4i\alpha\beta t 2x \frac{ik}{\alpha}\right)}{1 + 16\alpha^2 \beta^2 t^2}\right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{C^2 e^{-\frac{k^2}{2\alpha} \left( \frac{16\alpha^2 \beta^2 t^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right)}}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left( \frac{-2\alpha(x^2 - 4\beta t x k)}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
&= \frac{C^2 \exp \left( \frac{-8\alpha \beta^2 t^2 + 2\alpha x_m^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right)}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left( \frac{-2\alpha(x - x_m)^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right),
\end{aligned}$$

gdzie

$$x_m = 2\beta k t.$$

Po zmianie zmiennych:

$$x = x' + x_m$$

możemy wykonać całkowanie:

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \frac{C^2}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' (x' + x_m) \exp \left( \frac{-2\alpha x'^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
\langle x \rangle &= \frac{C^2}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}}{\sqrt{2\alpha}} x_m
\end{aligned}$$

co po uwzględnieniu wyrażenia na stałą unormowania C oraz  $\beta$  daje:

$$\langle x \rangle = x_m = 2\beta k t = \frac{\hbar k}{m} t$$

Przyjmując za prędkość pochodną po czasie średniego położenia pakietu otrzymujemy:

$$V = \frac{d}{dt} \langle x \rangle = 2\beta k = \frac{\hbar k}{m}$$

Policzmy teraz wartość oczekiwaną pędu w tym stanie.

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{-i\hbar \partial}{\partial x} \psi(x, t) = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{-2\alpha(x - \frac{ik}{2\alpha})}{1+4i\beta\alpha t} |\psi(x, t)|^2 = \\
&= \frac{C^2 \hbar}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{i2\alpha x + k}{1+4i\beta\alpha t} \exp \left( \frac{-2\alpha(x - x_m)^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
&= \frac{C^2 \hbar}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{i2\alpha(x + x_m) + k}{1+4i\beta\alpha t} \exp \left( \frac{-2\alpha x^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
&= \frac{C^2 \hbar}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{i2\alpha x_m + k}{1+4i\beta\alpha t} \exp \left( \frac{-2\alpha x^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
&= \frac{C^2 \hbar}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{i4\beta\alpha k t + k}{1+4i\beta\alpha t} \exp \left( \frac{-2\alpha x^2}{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2} \right) = \\
&= \frac{C^2 \hbar k}{\sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}} \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{1+16\alpha^2 \beta^2 t^2}}{\sqrt{2\alpha}} = \hbar k
\end{aligned}$$



Wartość średnia pędu jest stała w czasie i równa:

$$\langle p \rangle = \hbar q.$$

Tak więc wartość średnia pędu i wyliczona uprzednio prędkość pakietu spełniają klasyczną zależność:

$$v = \frac{\langle p \rangle}{m}.$$

Własność ta pośrednio potwierdza zgodność kwantowej i klasycznej definicji czasu.

### „Pakiety falowe” w przypadku widma dyskretnego.

Nietrywialną ewolucję czasową układu kwantowego uzyskujemy nie tylko w przypadku zademonstrowanego powyżej pakietu falowego cząstek swobodnych, w którym funkcję falową układu w chwili początkowej rozłożyliśmy na nieskończony zbiór stanów własnych widma ciągłego energii cząstki swobodnej. W zupełności wystarczy funkcja falowa w chwili początkowej w postaci rozwinięcia na dwa stanu własne widma dyskretnego. Załóżmy bardzo prostą funkcję falową w postaci sumy dwóch funkcji falowych odpowiadających różnym stanom energetycznym  $E_1$  i  $E_2$ :

$$\psi(x,0) = \psi_1(x) + \psi_2(x)$$

Zależna od czasu funkcja falowa ma postać:

$$\psi(x,t) = \psi_1(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}.$$

Zauważmy, że rozkład gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2 = |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2 + \psi_1^*(x)\psi_2(x)e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t} + \psi_1(x)\psi_2^*(x)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t}$$

zależy w sposób jawny od czasu. W odróżnieniu od stanów stacjonarnych czyli stanów własnych hamiltonianu cały czas gęstość oscyluje.

Znajdźmy ewolucję czasową konkretnego pakietu falowego. Rozważmy oscylator harmoniczny i przyjmijmy dla niego funkcję falową w postaci:

$$\psi(x,0) = (1 + x + x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}$$

Od razu widzimy, że jest to kombinacja liniowa trzech pierwszych poziomów energetycznych, ponieważ każdy kolejny poziom opisywany jest funkcją falową zawierającą wielomian Hermite'a kolejnego stopnia. Te trzy funkcje falowe mają postać:

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2}$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi}} x e^{-x^2/2}$$

$$\psi_2(x) = \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt[4]{\pi}} (2x^2 - 1) e^{-x^2/2}$$

Rozkładu startowej funkcji falowej na funkcje własne hamiltonianu możemy dokonać nawet bez całkowania. Po pogrupowaniu wyrazów:

$$\psi(x,0) = (1 + x + x^2)e^{-\frac{x^2}{2}} = \left[ \frac{1}{2}(2x^2 - 1) + x + \frac{3}{2} \right] e^{-\frac{x^2}{2}}$$

rozpoznajemy kolejne składniki jako funkcje falowe z  $n=2,1,0$ . Współczynniki rozwinięcia możemy pozostawić bez unormowania, ponieważ nie ulegają zmianie przy wprowadzaniu zależności czasowej. Znamy energie kolejnych poziomów:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Wprowadzamy zatem zależne od energii czynniki fazowe i otrzymujemy zależną od czasu funkcję falową:

$$\psi(x, t) = \left[ \frac{1}{2} (2x^2 - 1) e^{-i\frac{5}{2}\omega t} + x e^{-i\frac{3}{2}\omega t} + \frac{3}{2} e^{-i\frac{1}{2}\omega t} \right] e^{-\frac{x^2}{2}}.$$

### Uwagi do numerycznych metod rozwiązywania zależnego od czasu równania Schroedingera.

W przedyskutowanym przykładzie zależne od czasu równanie Schroedingera rozwiązywaliśmy korzystając z rozwinięcia funkcji falowej na stany własne hamiltonianu, których ewolucja czasowa jest łatwa do policzenia. Jednakże, pomimo iż przyjęliśmy najprostszy możliwy układ jakim jest cząstka swobodna, rachunki były niezwykle skomplikowane. Z tak nieporęcznym aparatem rachunkowym niewiele problemów udaje się rozwiązać. W wielu przypadkach znacznie wygodniejsze jest użycie bezpośrednich metod numerycznych.

Osobom zamierzających popробować swoich sił przy komputerze chciałbym udzielić kilka wskazówek.

W przestrzeni jednowymiarowej, funkcja falowa stanowiąca rozwiązanie równania Schroedingera zależnego od czasu jest funkcją dwóch argumentów. Musimy więc zarówno przestrzeń jak i czas podzielić na odcinki odpowiednio krótkie by na uzyskanej dyskretnej siatce można było symulować działanie operatorów różniczkowych.

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

Jeżeli znamy funkcję falową w pewnej chwili  $t$ , możemy korzystając z tego równania wyliczyć funkcję falową w chwili  $t+dt$ :

$$\psi(x, t + dt) = \psi(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) dt = \psi(x, t) - \frac{i}{\hbar} H\psi(x, t) dt = \left( 1 - \frac{i}{\hbar} H dt \right) \psi(x, t)$$

Jest to najprostsza metoda obserwacji ewolucji czasowej układu. Metoda ta jednak nie zachowuje normy funkcji falowej, co powoduje konieczność sprawdzania unormowania co kilka kroków czasowych. Możliwa jest jej modyfikacja pozbawiona tej wady. Polega ona na przestrzeganiu odwracalności biegu czasu.

W tym celu rozwijamy w szereg Taylora funkcję

$$\psi(x, t + dt) = \psi(x, t) + \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) dt^2 + \dots$$

oraz

$$\psi(x, t - dt) = \psi(x, t) - \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) dt^2 + \dots$$

i odejmujemy stronami. Po przeszeregowaniu wyrazów otrzymujemy:

$$\psi(x, t + dt) = \psi(x, t - dt) + 2 \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) dt + O(dt^3) + \dots$$

Odrzucamy wyrazy rzędu trzeciego i wyższych, pochodną czasową przyjmujemy zgodnie z równaniem Schroedingera:

$$\psi(x, t + dt) = \psi(x, t - dt) - \frac{2i}{\hbar} H\psi(x, t) dt$$

Taka procedura iteracyjna jest symetryczna względem odwrócenia biegu czasu i zapewnia stabilność rozwiązania. Równanie powyższe rozwiązujemy udyskretniając zmienną  $x$  i

podobnie jak w metodzie shootingu zastępując pochodną po  $x$  ilorazem różnicowym. Grupując wyrazy możemy znaleźć algorytm pozwalający na znalezienie funkcji falowej w kolejnych krokach czasowych i kolejnych punktach siatki. Pokazana powyżej metoda znakomicie pracuje zarówno dla ciągłego jak i dyskretnego widma energii układu.

### **Podsumowanie VI.**

- Niezwykle ważnym parametrem teorii jest czas. Wprowadzamy go przez zależne od czasu równanie Schroedingera.
- Jeżeli hamiltonian nie zależy od czasu, wówczas jego stany własne są stanami stacjonarnymi. W tych stanach układ przebywa dowolnie długo. Ich ewolucja czasowa sprowadza się do zmiany czynnika fazowego.
- Stany nie będące stanami własnymi hamiltonianu zmieniają się w czasie w istotny sposób. Aby zbadać ich ewolucję czasową, funkcję falową określającą stan początkowy rozkładamy w bazie stanów własnych hamiltonianu, współczynniki rozwinięcia przemnażamy przez zależny od czasu i energii czynnik fazowy, następnie dokonujemy sumowania.
- Przedyskutowaliśmy ewolucję czasową pakietu falowego, w chwili początkowej uformowanego w postaci gaussianu. Pakiet taki rozmywa się w czasie. Wartości oczekiwane położenia i pędu zerują się. Pakiet spoczywa.
- Pakiet gaussowski pomnożony przez falę płaską porusza się w przestrzeni. Związek pomiędzy wartością oczekiwaną pędu i pochodną po czasie wartości oczekiwanej położenia spełnia relację klasyczną. Czas wprowadzony przez równanie Schroedingera odpowiada czasowi zdefiniowanemu w fizyce klasycznej.
- Rozwiązania niestacjonarne, czyli nietrywialną ewolucję czasową uzyskujemy również w przypadku kombinacji liniowej funkcji własnych operatora o widmie dyskretnym.
- Zastąpienie pochodnej ilorazem różnicowym na siatce czasowej pozwala komputerowo symulować ewolucje czasowe układów fizycznych.

## VII.

### Zastosowanie różnych reprezentacji.

Już podczas pierwszego wykładu sygnalizowałem możliwość wykonywania rachunku w różnych reprezentacjach. Teraz chciałbym pokazać, że rzeczywiście istnieją problemy, dla których zmiana reprezentacji pozwala na uproszczenie rachunków. Rozważmy taki problem.

### Ruch cząstki w jednorodnym polu.

Umieścimy pojedynczą (jednowymiarową) cząstkę w polu jednorodnym. Może to być elektron w jednorodnym polu elektrycznym.

Potencjał takiego pola dany jest funkcją:

$$U(x) = Fx$$

Potencjał rośnie monotonicznie od lewej strony do prawej. W granicy  $x \rightarrow -\infty$  maleje do  $-\infty$ .

Hamiltonian układu:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + Fx$$

Powinien posiadać widmo ciągłe wartości własnych. Jego równanie własne

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - Fx) \psi(x) = 0$$

można przekształcić do prostej postaci dokonując zmiany zmiennych. Przyjmijmy

$$y = \frac{E - Fx}{F} \left( \frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

W nowych zmiennych równanie własne przyjmuje postać:

$$\frac{d^2}{dy^2} \psi + y\psi = 0$$

Zauważmy, że w równaniu tym nie występuje energia. Rozwiązanie, które znajdziemy będzie uniwersalne dla dowolnych energii.

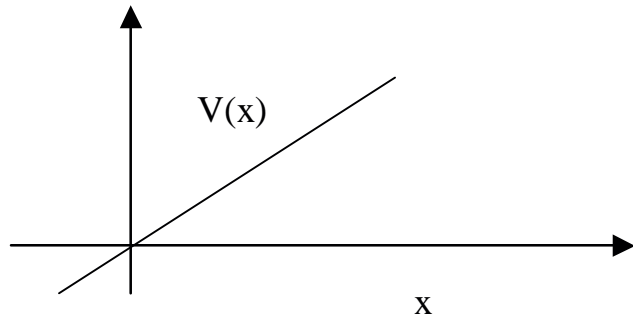
Rozwiązania tego równania nie da się przedstawić w postaci funkcji elementarnych, ale można je wyrazić przez funkcję specjalną, znaną jako funkcja Airy'ego. Funkcja ta posiada przedstawienie całkowe:

$$\psi(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\tau \cos\left(\frac{\tau^3}{3} - \tau y\right),$$

Zauważmy, że zależność funkcji falowej od energii wchodzi poprzez jej argument.

Funkcja Airy'ego jest silnie tłumiona w obszarze, w którym potencjał jest większy od energii, natomiast silnie oscylująca w obszarze gdzie potencjał maleje nieograniczenie. (tu pokazać jej przebieg).

Równanie własne hamiltonianu w przedstawionym powyżej problemie udało się sprowadzić do bardzo prostej postaci. Jednakże pomimo jego prostoty, rozwiązanie stwarza poważne problemy, co jest typowe w przypadku gdy nie istnieje rozwiązanie dające się przedstawić w postaci funkcji elementarnych. Sytuacja jest uratowana, gdy istnieje funkcja specjalna spełniająca rozwiązywane równanie. Nie zawsze jest to możliwe. Zauważmy, że w przedstawionym powyżej przypadku samo sprawdzenie czy funkcja Airy'ego jest faktycznie rozwiązaniem równania własnego sprawia kłopoty. Proponuję wykonać to samodzielnie.



Również numeryczne rozwiązanie powyższego równania różniczkowego jest bardzo kłopotliwe ze względu na oscylacyjny charakter funkcji stanowiących rozwiązania. Podając powyższy przykład właśnie chciałem pokazać wszystkie trudności związane z jego rozwiązaniem.

### Reprezentacja pędu.

Przedyskutowany problem można rozwiązać znacznie łatwiej w reprezentacji pędowej. Skonstruujemy ją podobnie jak zbudowaliśmy reprezentację położeniową. Jednakże tym razem abstrakcyjną przestrzeń Hilberta stanów rzutujemy na stany własne operatora pędu. Rzuty wektora stanu na wektor własny pędu stanowią funkcje falowe:

$$\psi(p) = \langle p | \psi \rangle,$$

których argumentem jest tym razem nie położenie cząstki lecz jej pęd. Zbiór tych funkcji tworzy również przestrzeń Hilberta. Określmy w tej przestrzeni operatory odpowiadające podstawowym wielkościom fizycznym.

### 1. Operator pędu.

W reprezentacji pędowej operator pędu konstruujemy podobnie jak w reprezentacji położeniowej operator położenia. Żądamy, by operator pędu przeprowadzał funkcję falową odpowiadającą wektorowi  $|\psi\rangle$  w funkcję falową odpowiadającą wynikowi działania na tenże wektor operatora pędu określonego w abstrakcyjnej przestrzeni stanów:

$$\hat{p}\psi(p) = \hat{p}\langle p | \psi \rangle = \langle p | \hat{p}\psi \rangle.$$

Teraz dzięki założeniu, że wektor  $|p\rangle$  jest stanem własnym operatora pędu:

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle,$$

działamy w poprzednim wyrażeniu operatorem pędu w lewo i uzyskujemy:

$$\langle p | \hat{p}\psi \rangle = p\langle p | \psi \rangle = p\psi(p)$$

Zatem:

$$\hat{p}\psi(p) = p\psi(p),$$

co oznacza, że w reprezentacji pędowej, działanie operatora pędu na funkcję falową sprowadza się zawsze do pomnożenia jej przez argument funkcji falowej (pęd).

$$\Rightarrow \hat{p} = p$$

Operator położenia znajdziemy zgodnie z regułami kwantowania. Pamiętamy, że zgodnie z wartością nawiasów Poissona operatory położenia i pędu muszą spełniać relację komutacji

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

Będzie ona spełniona jeżeli operator położenia przyjmiemy w postaci:

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

Mając operatory położenia i pędu możemy je wstawić do klasycznego hamiltonianu:

$$H = \frac{p^2}{2m} + Fx.$$

i uzyskać operator Hamiltona w reprezentacji pędowej:

$$H = \frac{p^2}{2m} + Fi\hbar \frac{\partial}{\partial p}$$

Równanie własne hamiltonianu

$$(H - E)\varphi(p) = 0$$

ma postać:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + Fi\hbar \frac{\partial}{\partial p} - E \right) \varphi(p) = 0$$

Zauważmy, że jest to równanie różniczkowe pierwszego rzędu i po przekształceniu:

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = -i \frac{E - p^2 / 2m}{\hbar F}$$

możemy je łatwo rozwiązać:

$$\varphi(p) = C e^{-i \frac{E p}{\hbar F} + i \frac{p^3}{6m\hbar F}}$$

Tak więc w reprezentacji pędowej problem posiada proste analityczne rozwiązanie. Aby sprawdzić, czy jest ono zgodne z rozwiązaniem uzyskanym poprzednio w reprezentacji położeniowej musimy dokonać przejścia pomiędzy reprezentacjami.

### Przejście z reprezentacji pędowej do położeniowej.

Na wstępie pokażę pewną własność ortonormalnej bazy zupełnej. Rozważania przeprowadzimy w abstrakcyjnej przestrzeni Hilberta, będą więc słuszne w dowolnej reprezentacji.

Wiemy, że jeżeli ciąg wektorów  $|\psi_n\rangle$  tworzy bazę zupełną, wówczas dowolny wektor stanu  $|\psi\rangle$  możemy przedstawić w postaci kombinacji liniowej wektorów  $|\psi_n\rangle$ .

$$|\psi\rangle = \sum_{n'} c_{n'} |\psi_{n'}\rangle$$

Mnożąc skalarnie obie strony tej równości przez  $|\psi_n\rangle$  i korzystając z ortonormalności otrzymujemy:

$$\langle \psi_n | \psi \rangle = \sum_{n'} c_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \sum_{n'} c_{n'} \delta_{nn'} = c_n$$

Zatem:

$$|\psi\rangle = \sum_n \langle \psi_n | \psi \rangle |\psi_n\rangle$$

Możemy zmienić kolejność czynników

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi \rangle = \left[ \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \right] |\psi\rangle$$

Ponieważ równość jest słuszna dla dowolnego wektora całej przestrzeni Hilberta, wyrażenie w nawiasie stanowi w tej przestrzeni operator jednostkowy.

$$\left[ \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \right] = \hat{1}$$

Ponieważ stany własne dowolnego operatora hermitowskiego tworzą zupełną ortonormalną bazę, słuszne jest to w szczególności dla stanów własnych operatora pędu:

$$\sum_p |p\rangle \langle p| = \hat{1}$$

Funkcję falową w reprezentacji położeniowej zdefiniowaliśmy uprzednio jako:

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$$

Możemy skorzystać z zapisu operatora jednostkowego przy użyciu wektorów własnych operatora pędu i uzyskać:

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \langle x | \sum_p |p\rangle \langle p | \psi \rangle = \sum_p \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle$$

Występujący po prawej stronie czynnik  $\langle p|\psi\rangle$  stanowi funkcję falową w reprezentacji pędowej

$$\langle p|\psi\rangle = \psi(p),$$

natomiast czynnik  $\langle x|p\rangle$  jest funkcją własną operatora pędu w reprezentacji położeniowej:

$$\langle x|p\rangle = \psi_p(x)$$

Możemy te wielkości podstawić do poprzedniego wzoru i uzyskujemy:

$$\psi(x) = \sum_p \psi_p(x)\psi(p)$$

Wzór ten pozwala na przejście pomiędzy reprezentacją pędową i położeniową. Ponieważ znamy funkcje własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej:

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\frac{p}{\hbar}x}$$

możemy funkcje te wstawić do rozwinięcia. Musimy jednak uwzględnić fakt, że widmo operatora pędu jest ciągłe i sumę zastąpić całką:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{i\frac{p}{\hbar}x} \psi(p)$$

Jeżeli pęd zastąpimy przez liczbę falową  $p = \hbar k$ , dla funkcji falowej w reprezentacji pędowej uzyskamy:

$$\varphi(k) = C e^{-i\frac{Ek}{F} + i\frac{\hbar^2 k^3}{6mF}}$$

Korzystając z uzyskanych wyrażeń dokonujemy przejścia do reprezentacji położeniowej:

$$\psi(x) = C' \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} e^{-i\frac{Ek}{F} + i\frac{\hbar^2 k^3}{6mF}} = C' \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik\left(x - \frac{E}{F}\right) + i\frac{\hbar^2 k^3}{6mF}}$$

Po dokonaniu podstawienia:

$$k = q \left( \frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{1/3}$$

uzyskujemy:

$$\psi(x) = C' \left( \frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{iq\left(x - \frac{E}{F}\right) \left( \frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{1/3} + i\frac{q^3}{3}}$$

Zmieniamy argument funkcji podobnie jak w reprezentacji położeniowej:

$$y = \frac{E - Fx}{F} \left( \frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{1/3}$$

i otrzymujemy:

$$\psi(y) = C'' \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-iqy} e^{i\frac{q^3}{3}}$$

Całkę tę można przekształcić do:

$$\psi(y) = C''' \int_0^{\infty} dq \cos\left(-qy + \frac{q^3}{3}\right)$$

Jest to dokładnie funkcja Airy'ego. Trudno nie docenić korzyści wynikających z możliwości zmiany reprezentacji. Problem trudny do rozwiązania w jednej może okazać się łatwym w innej.



### Oscylator harmoniczny w reprezentacji liczb obsadzeń.

W obu reprezentacjach położeniowej i pędowej zagadnienia własne wielkości fizycznych sprowadzały się do rozwiązywania równań różniczkowych. Nie wyczerpuje to możliwości mechaniki kwantowej. Możliwe jest utworzenie reprezentacji, w której posługujemy się zupełnie innymi narzędziami pracy. Taką reprezentacją jest tzw. reprezentacja liczb obsadzeń. Użyjemy jej do rozwiązanego już wcześniej problemu oscylatora harmonicznego.

Przy pomocy operatorów położenia i pędu możemy utworzyć operator  $\hat{a}$  :

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)$$

oraz operator sprzężony do niego po hermitowsku:

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}^+ - i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}^+ \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)$$

Znajdźmy relację komutacji pomiędzy nimi.

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{m\omega}{\hbar} x^2 - \frac{i}{\hbar} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \frac{1}{m\hbar\omega} p^2 \right)$$

$$\hat{a}^+\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{i}{\hbar} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) + \frac{1}{m\hbar\omega} p^2 \right).$$

Komutator stanowi ich różnica:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = -\frac{i}{\hbar} (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})$$

Ponieważ:

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

uzyskujemy:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$$

Naturalnie:

$$[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^+, \hat{a}^+] = 0$$

Uzyskane relacje komutacji mogą zostać wykorzystane w rachunkach.

Przypomnijmy funkcję własną stanu podstawowego oscylatora harmonicznego. W

założonych podczas rozwiązywania jednostkach długości  $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  uzyskaliśmy:

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-x^2/2}$$

która po uwzględnieniu jednostek przechodzi w:

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

Podziałajmy teraz na tę funkcję operatorem  $\hat{a}$

$$\hat{a}\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left( -\frac{m\omega x}{\hbar} \right) \right) \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} = 0$$

Oznaczmy funkcję stanu podstawowego przez  $|0\rangle$

$$\psi_0(x) \stackrel{\text{df}}{=} |0\rangle,$$

wówczas uzyskaną własność zapisujemy jako:

$$\hat{a}|0\rangle = 0.$$

Przypomnijmy hamiltonian oscylatora harmonicznego:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

Zapiszemy go przy pomocy operatorów  $\hat{a}$  i  $\hat{a}^+$ . W tym celu musimy najpierw przy ich pomocy wyrazić operatory położenia i pędu.

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right), \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p} \right)$$

Dodając oba operatory otrzymujemy:

$$\hat{a} + \hat{a}^+ = \frac{2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}$$

skąd:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+)$$

Odjęcie operatorów daje:

$$\hat{a} - \hat{a}^+ = \frac{2i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{m\hbar\omega}} \hat{p}$$

skąd:

$$\hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+)$$

Możemy teraz wstawić uzyskane wyniki do hamiltonianu:

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{m\hbar\omega}{2} (\hat{a} - \hat{a}^+)^2 + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^+)^2 = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a})$$

Korzystając z relacji komutacji

$$[a, a^+] = 1 \Rightarrow aa^+ - a^+a = 1 \Rightarrow aa^+ = a^+a + 1$$

wrażenie to możemy przekształcić do:

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

Korzystając z wyniku działania operatora  $\hat{a}$  na stan  $|0\rangle$  możemy natychmiast sprawdzić, że stan ten jest stanem własnym hamiltonianu:

$$H|0\rangle = \left( \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega|0\rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega|0\rangle$$

Przynależy on do wartości własnej

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Podobnie stanem własnym jest każdy stan o postaci:

$$|n\rangle = C_n (\hat{a}^+)^n |0\rangle$$

Do jakiej wartości własnej przynależy sprawdzamy korzystając z relacji komutacji:

$$\begin{aligned} H|n\rangle &= H a^{+n} |0\rangle = \hbar \omega \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hat{a}^{+n} |0\rangle = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^{+n} \right) |0\rangle = \\ &= \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + \hat{a}^+ (\hat{a} \hat{a}^+) \hat{a}^{+n-1} \right) |0\rangle = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + \hat{a}^+ (1 + \hat{a}^+ \hat{a}) \hat{a}^{+n-1} \right) |0\rangle = \\ &= \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + \hat{a}^{+n} + \hat{a}^{+2} \hat{a} \hat{a}^{+n-1} \right) |0\rangle = \dots = \\ &= \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + n \hat{a}^{+n} + \hat{a}^{+n} \hat{a} \right) |0\rangle = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} \hat{a}^{+n} + n \hat{a}^{+n} \right) |0\rangle = \\ &= \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + n \right) \hat{a}^{+n} |0\rangle \end{aligned}$$

Stan ten przynależy zatem do wartości własnej:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Pamiętamy, że właśnie takie widmo energii otrzymaliśmy rozwiązując problem własny oscylatora harmonicznego w reprezentacji położeniowej.

Zauważmy, że:

$$a|0\rangle = 0,$$

$$a^+|0\rangle = |1\rangle,$$

$$a|1\rangle = a a^+ |0\rangle = (a^+ a + 1)|0\rangle = |0\rangle.$$

Zaprezentowany tutaj aparat matematyczny nosi nazwę reprezentacji liczb obsadzeń (wzbudzeń). Stan podstawowy oscylatora  $|0\rangle$  nazywamy stanem próżni (brak wzbudzeń), operator  $\hat{a}$  operatorem niszczenia a operator  $\hat{a}^+$  operatorem tworzenia. Tym razem zamiast rozwiązywać równania różniczkowe posługiwaliśmy się wyłącznie relacjami komutacji pomiędzy operatorami. Reprezentacja liczb obsadzeń jest bardzo wdzięcznym narzędziem pracy. W wielu zastosowaniach pozwala na znaczne uproszczenie rachunków. Znakomicie nadaje się do opisu układów, w których możliwa jest zmiana liczby cząstek (np. fonony w ciele stałym). W reprezentacji położeniowej nie jest możliwa zmiana liczby cząstek w układzie.

Zanim zapoznamy się z kilkoma własnościami obiektów zapisanych w tej reprezentacji, muszę pokazać dwa związki operatorowe, które będą pomocne w dalszej dyskusji. Wyliczmy operator sprzężony po hermitowsku do iloczynu operatorów:

$$(AB)^+.$$

Przypomnijmy definicję operatora sprzężonego po hermitowsku:

$$\langle \phi | A^+ | \psi \rangle \stackrel{\text{df}}{=} \langle \psi | A | \phi \rangle^*$$

i zastosujmy ją do iloczynu operatorów:

$$\begin{aligned} \langle \phi | (AB)^+ | \psi \rangle &= \langle \psi | AB | \phi \rangle^* = \langle \psi | A | B \phi \rangle^* = \langle B \phi | A^+ | \psi \rangle = \langle B \phi | A^+ \psi \rangle = \\ &= \langle A^+ \psi | B \phi \rangle^* = \langle A^+ \psi | B | \phi \rangle^* = \langle \phi | B^+ | A^+ \psi \rangle = \langle \phi | B^+ A^+ | \psi \rangle. \end{aligned}$$

Ponieważ związek ten jest słuszny dla dowolnych stanów  $|\phi\rangle$  i  $|\psi\rangle$ , musi być spełniona tożsamość:

$$(AB)^+ = B^+ A^+$$

Podobna własność obowiązuje dla iloczynu wielu operatorów:

$$(ABC)^+ = C^+ B^+ A^+$$

Uzupełnijmy te informacje o następną własność:

$$\langle n | (A^+)^+ | m \rangle = \langle m | A^+ | n \rangle^* = \langle n | A | m \rangle,$$

dzięki czemu  $(A^+)^+ = A$ .

Policzmy również operator sprzężony po hermitowsku do stałej (zespolonej):

$$\langle \psi | c^+ | \phi \rangle = \langle \phi | c | \psi \rangle^* = \langle \phi | c \psi \rangle^* = (c \langle \phi | \psi \rangle)^* = c^* \langle \phi | \psi \rangle^* = c^* \langle \psi | \phi \rangle = \langle \psi | c^* | \phi \rangle.$$

Zatem:

$$c^+ = c^*.$$

Dzięki tej ostatniej własności oraz własności iloczynu skalarnego otrzymujemy:

$$\langle n | m \rangle = \langle m | n \rangle^* = \langle m | n \rangle^+.$$

Dla symetrii zapisu obu wzorów możemy traktować bra i ket jako sprzężone do siebie po hermitowsku:

$$(|m\rangle)^+ = \langle m| \quad \text{i} \quad (\langle m|)^+ = |m\rangle$$

Dzięki tej własności możemy wprowadzić działanie operatorów tworzenia i niszczenia w lewo:

$$(\langle 0 | a)^+ = a^+ | 0 \rangle = | 1 \rangle,$$

czyli:

$$\langle 0 | a = \langle 1 |.$$

Podobnie postępujemy z operatorem tworzenia:

$$(\langle 0 | a^+)^+ = a | 0 \rangle = 0.$$

Okazuje się więc że operator niszczenia działając w lewo na stan próżni w „bra” tworzy wzbudzenia a stan tworzenia działając w lewo wzbudzenie niszczy.

Możemy również zapisać „bra” odpowiadający n-temu wzbudzeniu:

$$\langle n | = (|n\rangle)^+ = (C_n (a^+)^n | 0 \rangle)^+ = \langle 0 | a^n C_n^*.$$

Wykorzystamy to do unormowania funkcji stanu w reprezentacji liczb obsadzeń.

Zakładamy unormowanie funkcji stanu podstawowego:

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1,$$

następnie narzucamy ten sam warunek na dowolny stan:

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

$$\langle n | n \rangle = \langle 0 | a^n C_n^* C_n (a^+)^n | 0 \rangle = |C_n|^2 \langle 0 | a^n (a^+)^n | 0 \rangle$$

W wyrażeniu po prawej stronie musimy przekomutować wszystkie operatory niszczenia na prawą stronę i zadziałać nimi na stan podstawowy:

$$\langle 0 | a^n (a^+)^n | 0 \rangle = \langle 0 | a^{n-1} a a^+ (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \langle 0 | a^{n-1} (a^+ a + 1) (a^+)^{n-1} | 0 \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \langle 0 | a^{n-1} (a^+ a) (a^+)^{n-1} | 0 \rangle + \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | a^{n-1} a^+ a a^+ (a^+)^{n-2} | 0 \rangle + \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | a^{n-1} a^+ (a^+ a + 1) (a^+)^{n-2} | 0 \rangle + \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | a^{n-1} a^+ a^+ a (a^+)^{n-2} | 0 \rangle + 2 \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle =
\end{aligned}$$

Po n-krotnym wykonaniu takiej operacji dochodzimy do

$$= \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^n a | 0 \rangle + n \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = n \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = n \langle n-1 | n-1 \rangle$$

Czyli:

$$\langle 0 | a^n (a^+)^n | 0 \rangle = n \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle$$

Tę własność wykorzystujemy dalej:

$$\langle 0 | a^n (a^+)^n | 0 \rangle = n \langle 0 | a^{n-1} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = n(n-1) \langle 0 | a^{n-2} (a^+)^{n-2} | 0 \rangle = \dots = n! \langle 0 | 0 \rangle = n!$$

Uzyskujemy więc wyrażenie na stałą normalizacyjną:

$$1 = |C_n|^2 n!,$$

skąd

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

Możemy również sprawdzić ortogonalność stanów n-cząstkowych:

$\langle n | m \rangle = 0$  dla  $n \neq m$ . W wyrażeniu:

$$\langle n | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \langle 0 | a^n (a^+)^m | 0 \rangle$$

postępujemy podobnie jak poprzednio komutując operatory niszczenia i tworzenia. Przy komutacji znika zawsze para operatorów. Jeżeli n i m nie są równe, to po odpowiednio dużej liczbie komutacji pozostaną same operatory nadmiarowe pomiędzy stanami próżni.

Wyrażenie takie musi się zerować.

Warto znaleźć i zapamiętać wyrażenia na działanie operatorów tworzenia i niszczenia na n-ty stan wzbudzony.

$$a^+ | n \rangle = a^+ \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n | 0 \rangle = \sqrt{n+1} \frac{1}{\sqrt{(n+1)!}} (a^+)^{n+1} | 0 \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle$$

$$a | n \rangle = a \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a (a^+)^n | 0 \rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} a a^+ (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+ a + 1) (a^+)^{n-1} | 0 \rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}} a^+ a (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}} a^+ a a^+ (a^+)^{n-2} | 0 \rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}} a^+ (a^+ a + 1) (a^+)^{n-2} | 0 \rangle =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{n!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^2 a (a^+)^{n-2} | 0 \rangle = \dots =$$

$$= \frac{n}{\sqrt{n!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{(n-1)!}} (a^+)^{n-1} | 0 \rangle = \sqrt{n} | n-1 \rangle$$

Warto uzyskać wzory zapamiętać:

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

oraz

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

Warto również zapamiętać ich działanie w lewo:

$$\langle n|a^+ = (a|n\rangle)^+ = (\sqrt{n}|n-1\rangle)^+ = \sqrt{n}\langle n-1|$$

oraz

$$\langle n|a = (a^+|n\rangle)^+ = (\sqrt{n+1}|n+1\rangle)^+ = \sqrt{n+1}\langle n+1|$$

### Podsumowanie VII.

- Okazuje się, że pewne problemy bardzo trudne do rozwiązania w reprezentacji położeniowej mogą z łatwością być rozwiązane w innej reprezentacji.
- Wygenerowaliśmy zatem reprezentację pędową, w której rozwiązaliśmy problem cząstki w polu jednorodnym.
- Po rozwiązaniu przeszliśmy do reprezentacji położeniowej.
- Istnieją reprezentacje, w których problem własny hamiltonianu nie sprowadza się do rozwiązywania równań różniczkowych. Przykładem jest reprezentacja liczb obsadzeń.
- funkcjonowanie reprezentacji liczb obsadzeń wprowadziliśmy na przykładzie oscylatora harmonicznego.

## VIII.

### Przestrzeń trójwymiarowa.

Ze względu na znaczne ułatwienie rachunkowe przy dyskusji podstaw mechaniki kwantowej posłużyliśmy się modelem cząstki w przestrzeni jednowymiarowej. Nadszedł jednakże czas, by rozszerzyć nasze możliwości na problemy rozgrywające się w przestrzeni trójwymiarowej. Klasyczny hamiltonian pojedynczej cząstki w trójwymiarowej przestrzeni znajdującej się w polu zewnętrznego potencjału:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

zawiera zależność od wektora pędu i wektora położenia. Konstrukcja reprezentacji położeniowej jest prostym uogólnieniem rozumowania przeprowadzonego przez nas dla przypadku jednowymiarowego. Tym razem jednakże funkcja falowa będąca iloczynem skalarnym wektora własnego operatora położenia i wektora stanu jest funkcją trzech zmiennych:

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle.$$

Współrzędnym wektora położenia przyporządkowujemy operator mnożący funkcję falową przez odpowiednią współrzędną argumentu funkcji falowej:

$$\vec{r} = (x, y, z) \Rightarrow \hat{r} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}), \quad \hat{r} = \vec{r}$$

Operatory pędu wybieramy w postaci operatorów różniczkowych, spełniających odpowiednie relacje komutacji:

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad [x_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

$$\hat{p} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$$

Operator energii uzyskujemy wstawiając operatory pędu i położenia do klasycznego hamiltonianu:

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

Przedyskutujemy ponownie własności najważniejszych wielkości fizycznych tym razem w przestrzeni trójwymiarowej.

Równanie własne operatora pędu stanowi układ trzech równań dla każdej jego składowej.

$$\hat{p}\psi(\vec{r}) = \vec{p}\psi(\vec{r})$$

lub

$$-i\hbar \nabla \psi(\vec{r}) = \vec{p}\psi(\vec{r}).$$

Równania te rozwiązujemy metodą uzmienniania stałej. Rozwiązujemy pierwsze równanie:

$$\hat{p}_x \psi(x, y, z) = p_x \psi(x, y, z) \Rightarrow \psi(x, y, z) = C(y, z) e^{ik_x x},$$

jego wynik wstawiony do drugiego daje:

$$\hat{p}_y C(y, z) = p_y C(y, z) \Rightarrow C(y, z) = C(z) e^{ik_y y}$$

i wreszcie trzecie:

$$\hat{p}_z C(z) = p_z C(z) \Rightarrow C(z) = C e^{ik_z z}$$

Rozwiązaniem jest iloczyn funkcji własnych każdej ze składowych potraktowanej jednowymiarowo:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_x x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_y y} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_z z} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Rolę liczby kwantowej numerującej poszczególne rozwiązania przyjmuje wektor falowy  $\vec{k}$ , przy pomocy którego wyrażamy odpowiednie wartości własne pędu:



$$\vec{p} = \hbar \vec{k}.$$

Równanie własne operatora Hamiltona jest znacznie trudniejsze do rozwiązania niż w przypadku jednowymiarowym, gdyż stanowi równanie różniczkowe drugiego rzędu na pochodne cząstkowe w przestrzeni trójwymiarowej. W wielu szczególnych przypadkach jest możliwa jego redukcja do równania jednowymiarowego. W dalszym ciągu omówimy kilka takich możliwości.

### Metoda separacji zmiennych.

Problem własny w przestrzeni wielowymiarowej udaje się łatwo rozwiązać jeżeli operator można przedstawić w postaci sumy składników, z których każdy zależy od innej składowej przestrzennej wektora położenia. Rozważmy problem dwuwymiarowy:

$$H(\vec{r}) = H_1(x) + H_2(y)$$

Do rozwiązania równania własnego takiego operatora możemy zastosować metodę separacji zmiennych. Polega ona na poszukiwaniu funkcji własnej operatora  $H$  w postaci iloczynu funkcji, z których każda zależy od innej zmiennej:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(x)\psi_2(y).$$

Wstawiamy ten iloczyn do równania własnego:

$$(H(\vec{r}) - E)\psi(\vec{r}) = 0$$

$$(H(\vec{r}) - E)\psi_1(x)\psi_2(y) = 0$$

$$(H_1(x) + H_2(y) - E)\psi_1(x)\psi_2(y) = 0$$

$$\psi_2(y)H_1(x)\psi_1(x) + \psi_1(x)H_2(y)\psi_2(y) - E\psi_1(x)\psi_2(y) = 0$$

Po lewostronnym pomnożeniu przez  $\psi_2^*(y)$  i scałkowaniu po zmiennej  $y$  otrzymujemy:

$$\int \psi_2^*(y)\psi_2(y)dy H_1(x)\psi_1(x) + \int \psi_2^*(y)(H_2(y) - E)\psi_2(y)dy \psi_1(x) = 0$$

Wynikiem całkowania są naturalnie liczby. Zatem równanie to jest równoważne jednowymiarowemu równaniu własnemu:

$$(H_1(x) - E_1)\psi_1(x) = 0$$

Podobnie dla drugiej zmiennej otrzymujemy:

$$(H_2(y) - E_2)\psi_2(y) = 0$$

Oba czynniki iloczynu  $\psi_1(x)\psi_2(y)$  muszą być więc funkcjami własnymi jednowymiarowych składników hamiltonianu  $H_1$  i  $H_2$  przynależnymi do wartości własnych  $E_1$  i  $E_2$ . Wstawiając tę informację do równania własnego całkowitego hamiltonianu, uzyskujemy:

$$(H_1(x) + H_2(y))\psi_1(x)\psi_2(y) = (E_1 + E_2)\psi_1(x)\psi_2(y) = E\psi_1(x)\psi_2(y)$$

$$E = E_1 + E_2.$$

Zupełnie podobnie postępujemy w przypadku większej liczby wymiarów.

### Cząstka swobodna w trzech wymiarach.

Trójwymiarowy hamiltonian cząstki swobodnej stanowi sumę trzech zależnych od różnych zmiennych składników.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = H_x + H_y + H_z$$

$$H_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad H_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad H_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Możemy więc zastosować metodę separacji zmiennych i wykorzystać znane nam rozwiązanie problemu jednowymiarowego:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{k_x}(x)\psi_{k_y}(y)\psi_{k_z}(z) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Pokrywa się ono z funkcją własną operatora pędu (operator pędu komutuje z hamiltonianem) i należy do wartości własnej:

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

Funkcje falowe (widma ciągłego) normujemy do trójwymiarowej delty Diraca:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = \int d^3 r \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta^3(\vec{k} - \vec{k}') = \delta(k_x - k'_x) \delta(k_y - k'_y) \delta(k_z - k'_z)$$

### Trójwymiarowy oscylator harmoniczny.

Innym przykładem, w którym udaje się rozseparować zmienne jest problem cząstki poruszającej się w polu potencjału danego następującą funkcją wektora położenia:

$$V(\vec{r}) = \frac{\kappa}{2} \vec{r}^2 = \frac{\kappa}{2} (x^2 + y^2 + z^2)$$

Hamiltonian układu

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

Udaje się rozdzielić na trzy składniki grupujące zależności od różnych zmiennych:

$$H(\vec{r}) = H_1(x) + H_2(y) + H_3(z)$$

gdzie

$$H_1(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\kappa}{2} x^2,$$

$$H_2(y) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\kappa}{2} y^2,$$

$$H_3(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\kappa}{2} z^2.$$

Można więc zastosować metodę separacji zmiennych i również w tym przypadku wykorzystać znane nam rozwiązanie problemu jednowymiarowego. Dokonując podstawienia  $\kappa = m\omega^2$  i przyjmując za jednostkę długości (w trzech kierunkach)

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

funkcję falową układu zapisujemy w postaci iloczynu jednowymiarowych funkcji falowych:

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 n_2 n_3} &= \psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y) \psi_{n_3}(z) = N_{n_1} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} H_{n_1}(x) N_{n_2} e^{-\frac{y^2}{2a^2}} H_{n_2}(y) N_{n_3} e^{-\frac{z^2}{2a^2}} H_{n_3}(z) = \\ &= N_{n_1 n_2 n_3} e^{-\frac{\vec{r}^2}{2a^2}} H_{n_1}(x) H_{n_2}(y) H_{n_3}(z) \end{aligned}$$

Zauważmy, że każdy stopień swobody wprowadził swoją liczbę kwantową  $n_i$ . Wartość własna, czyli energia całkowita jest sumą wartości własnych problemu jednowymiarowego:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = (n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega + (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega + (n_3 + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2})\hbar\omega = E_{n_1 n_2 n_3}.$$

Pamiętamy, że energie oscylatora harmonicznego w przypadku jednowymiarowym nie były zdegenerowane. W przestrzeni trójwymiarowej pojawia się degeneracja poziomów energetycznych i ze względu na specyficzny układ poziomów jej krotność jest różna dla różnych stanów.

Energia	Liczby kwantowe- $(n_1, n_2, n_3)$	Krotność degeneracji
$\frac{3}{2}\hbar\omega$	(0,0,0)	1
$\frac{5}{2}\hbar\omega$	(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)	3
$\frac{7}{2}\hbar\omega$	(1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (2,0,0), (0,2,0), (0,0,2)	6
$\frac{9}{2}\hbar\omega$	(1,1,1), (2,1,0), (1,2,0), (2,0,1), (1,0,2), (0,2,1), (0,1,2), (3,0,0), (0,3,0), (0,0,3)	10

### Operator momentu pędu.

Niestety separacji zmiennych dokonać możemy jedynie w bardzo niewielu problemach trójwymiarowych. Na ogół nie jest to możliwe. Jest jednak duża klasa zagadnień, które przy wykorzystaniu symetrii układu można sprowadzić do równań różniczkowych jednej zmiennej, a więc dokonać bardzo podobnego manewru. W szczególności jest to możliwe w problemach, w których potencjał zależy wyłącznie od promienia. Odpowiednik klasycznego pola sił centralnych. W tego typu problemach w mechanice klasycznej całą ruch był moment pędu. Możemy oczekiwać, że również w mechanice kwantowej ta wielkość fizyczna może być pomocna przy rozwiązywaniu problemów. Klasyczne wyrażenie na moment pędu

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

zawiera iloczyn wektorowy wektora położenia i pędu. Znając odpowiadające im operatory możemy skonstruować operator momentu pędu:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar \vec{r} \times \nabla$$

Stanowi on operator wektorowy o składowych:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Patrząc na postać tych operatorów możemy zauważyć, że poszczególne składowe momentu pędu komutują tylko z niektórymi składowymi operatora położenia i pędu. Np.:

$$[\hat{L}_x, x] = 0, [\hat{L}_x, y] = i\hbar z, [\hat{L}_x, z] = -i\hbar y,$$

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_x] = 0, [\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar \hat{p}_z, [\hat{L}_x, \hat{p}_z] = -i\hbar \hat{p}_y,$$

Zatem moment pędu nie może być jednocześnie określony z pędem ani z położeniem.

Relacje komutacji pomiędzy poszczególnymi składowymi operatora momentu pędu są następujące:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

Zauważmy, że również różne składowe momentu pędu nie mogą być jednocześnie określone.

Możemy natomiast pokazać, że wszystkie jego składowe komutują z operatorem kwadratu całkowitego momentu pędu:

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

Z warunku komutacji operatorów składowych momentu pędu wynika:

$$L_x L_y = L_y L_x + i\hbar L_z$$

$$L_x L_z = L_z L_x - i\hbar L_y$$

$$\begin{aligned} L_x L^2 &= L_x L_x^2 + L_x L_y^2 + L_x L_z^2 = L_x^2 L_x + L_x L_y L_y + L_x L_z L_z = \\ &= L_x^2 L_x + (L_y L_x + i\hbar L_z) L_y + (L_z L_x - i\hbar L_y) L_z = \\ &= L_x^2 L_x + L_y (L_y L_x + i\hbar L_z) + i\hbar L_z L_y + L_z (L_z L_x - i\hbar L_y) - i\hbar L_y L_z = \\ &= L_x^2 L_x + L_y^2 L_x + i\hbar (L_y L_z + L_z L_y) + L_z^2 L_x - i\hbar (L_z L_y + L_y L_z) = L^2 L_x. \end{aligned}$$

Podobnie dla pozostałych składowych momentu pędu. Ostatecznie

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0.$$

Ta ostatnia własność jest wykorzystywana w rachunkach. Do klasyfikacji stanów używa się kwadratu momentu pędu i jednej ze składowych. Jest nią zazwyczaj składowa  $\hat{L}_z$  ze względu na najprostszą jej postać we współrzędnych sferycznych.

Sprawdzenie podanych powyżej reguł komutacji proponuję wykonać w ramach ćwiczeń.

### Rzut momentu pędu na wybrany kierunek.

Pomimo iż zazwyczaj operujemy pojęciem z-towej składowej momentu pędu, pamiętajmy, że ze względu na dowolność wyboru układu współrzędnych, odpowiada ona rzutowi momentu pędu na dowolny kierunek w przestrzeni. W celu ułatwienia dalszych rachunków wybierzmy sferyczny układ współrzędnych z osią pionową równoległą do dowolnie wybranej osi z.

Przejścia do tych współrzędnych dokonujemy przez zamianę zmiennych:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

Zapisany we współrzędnych sferycznych operator:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

po przejściu do współrzędnych kartezjańskich

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\hbar \left( \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \right) =$$

$$= -i\hbar \left( -r \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left( -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) = \hat{L}_z$$

okazuje się być operatorem z-towej składowej momentu pędu.

Jego równanie własne

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = M \psi$$

posiada rozwiązanie:

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Ponieważ przy obrocie o kąt pełny układ przechodzi w siebie, zmiana argumentu o  $2\pi$  nie powinna zmieniać funkcji falowej, m musi być liczbą całkowitą (dodatnią lub ujemną).

Wartości własne operatora z-towej składowej momentu pędu są całkowitymi wielokrotnościami  $\hbar$ :

$$M = m\hbar,$$

gdzie  $m$  jest liczbą całkowitą. Jest ona używana do klasyfikacji stanów własnych operatora  $\hat{L}_z$  i nosi nazwę magnetycznej liczby kwantowej.

### Wartości własne operatora kwadratu momentu pędu.

W celu znalezienia wartości własnych kwadratu momentu pędu możemy zapisać odpowiadający mu operator we współrzędnych sferycznych i rozwiązać równanie własne. Widmo wartości własnych możemy również przewidzieć bez rozwiązywania równań różniczkowych i ze względów dydaktycznych chciałbym przedstawić to rozumowanie. Ponadto uzyskany wynik będzie słuszny dla dowolnych wielkości fizycznych mających podobne relacje komutacji jak operator momentu pędu.

Definiujemy dwa dodatkowe operatory:

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

Przy ich pomocy wyrażamy operator kwadratu momentu pędu:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 - i\hat{L}_y \hat{L}_x + i\hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y^2 = \hat{L}_x^2 - \hbar \hat{L}_z + \hat{L}_y^2.$$

Zatem:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z$$

Możemy również znaleźć relacje komutacji pomiędzy  $\hat{L}_{\pm}$  i  $\hat{L}_z$ :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \hat{L}_z \hat{L}_{\pm} - \hat{L}_{\pm} \hat{L}_z = \hat{L}_z (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) - (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y \pm \hbar \hat{L}_x = \pm \hbar \hat{L}_{\pm}$$

Ponieważ operator kwadratu momentu pędu komutuje z operatorem jego z-towej składowej, możemy szukać wspólnego ciągu funkcji własnych. Wybieramy pewną funkcję własną operatora  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_z \psi_m = m\hbar \psi_m$$

okazuje się, że funkcje otrzymane poprzez działanie operatorów  $\hat{L}_+$  i  $\hat{L}_-$  na funkcję  $\psi_m$  są również funkcjami własnymi operatora  $\hat{L}_z$ , lecz należącymi do innych wartości własnych:

$$\hat{L}_z (\hat{L}_{\pm} \psi_m) = (\hat{L}_{\pm} \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_{\pm}) \psi_m = (\pm \hbar \hat{L}_{\pm} + \hbar m \hat{L}_{\pm}) \psi_m = \hbar (m \pm 1) \hat{L}_{\pm} \psi_m$$

Tak więc z dokładnością do stałej multiplikatywnej operatory  $\hat{L}_{\pm}$  powiększają lub obniżają magnetyczną liczbę kwantową o 1:

$$\hat{L}_{\pm} \psi_m = c_m \psi_{m \pm 1}.$$

Natomiast, ponieważ operator  $\hat{L}^2$  komutuje z operatorem  $\hat{L}_-$  (komutuje z  $L_x$  i  $L_y$ , których liniową kombinacją jest  $\hat{L}_-$ ) działanie na jego funkcję własną operatorem  $\hat{L}_-$  daje nową funkcję własną operatora  $\hat{L}^2$  przynależną do tej samej wartości własnej. Wartości własne operatora  $\hat{L}^2$  są zatem zdegenerowane.

Założmy, że rozważany stan własny operatora  $\hat{L}^2$  nie jest nieskończenie krotnie zdegenerowany. Musi zatem istnieć największa wartość własna operatora  $\hat{L}_z$ . Niech przyjmuje ona wartość  $\ell\hbar$ , gdzie  $\ell$  jest oczywiście liczbą naturalną. Ponieważ  $\ell\hbar$  jest maksymalną wartością własną nie jest możliwe podniesienie  $\ell$  o 1. Zatem:

$$\hat{L}_+ \psi_{\ell} = 0,$$

co oznacza zerowanie się stałej multiplikatywnej  $c_{\ell}$  w poprzednim równaniu. Korzystając z tego wyniku pokazujemy, że:

$$\hat{L}^2 \psi_\ell = (\hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z) \psi_\ell = (\ell^2 \hbar^2 + \ell \hbar^2) \psi_\ell = \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_\ell$$

Tak więc funkcja  $\psi_\ell$  jest funkcją własną operatora  $\hat{L}^2$  należącą do wartości własnej  $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$ .

Zauważmy, że startując od  $\psi_\ell$  możemy przy pomocy operatora  $\hat{L}_-$  uzyskać pozostałe funkcje własne operatora  $\hat{L}_z$ , będące funkcjami własnymi operatora  $\hat{L}^2$  należącymi do tej samej wartości własnej:

$$\hat{L}^2 \psi_{m-1} = \hat{L}^2 \hat{L}_- \psi_m = \hat{L}_- \hat{L}^2 \psi_m = \hat{L}_- \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_m = \hbar^2 \ell(\ell+1) \hat{L}_- \psi_m = \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_{m-1}$$

Obniżanie magnetycznej liczby kwantowej musi się skończyć po osiągnięciu jej minimalnej wartości. Powtarzamy rozumowanie przy założeniu istnienia minimalnej wartości własnej operatora  $\hat{L}_z$  i przyjmujemy dla niej magnetyczną liczbę kwantową  $m = -\ell'$ . Odpowiadać będzie ona tej samej wartości własnej operatora  $\hat{L}^2$ , czyli

$$L^2 = \hbar^2 \ell'(\ell'+1) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Rightarrow \ell' = \ell.$$

Podsumowując możemy stwierdzić, że operator kwadratu momentu pędu posiada wartości własne dające się ponumerować naturalną liczbą  $\ell$ :

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1).$$

Liczba  $\ell$  nosi nazwę orbitalnej liczby kwantowej. Wartości własne operatora kwadratu momentu pędu są zdegenerowane, każdej z nich odpowiadają funkcje własne operatora z-towej składowej momentu pędu numerowane magnetyczną liczbą kwantową przyjmującą  $2\ell+1$  różnych wartości:

$$m = \ell, \ell-1, \dots, -\ell+1, -\ell$$

### Podsumowanie VIII.

- Przeszliśmy do opisu cząstki w przestrzeni trójwymiarowej w reprezentacji położeniowej.
- Znaleźliśmy operatory pędu i energii.
- Znaleźliśmy funkcje własne i wektory własne operatora pędu.
- Poznaliśmy metodę separacji zmiennych, przy pomocy której rozwiązaliśmy problem własny operatora Hamiltona dla cząstki swobodnej, oraz trójwymiarowego oscylatoa harmonicznego..
- Wprowadziliśmy operator momentu pędu. Sprawdziliśmy relacje komutacji pomiędzy jego składowymi i kwadratem. Okazało się, że składowe operatora momentu pędu nie komutują ze sobą:
 
$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z.$$
- Komutują natomiast z kwadratem momentu pędu:
 
$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0.$$
- Jednocześnie określony może być kwadrat momentu pędu i jego rzut na wybrany kierunek w przestrzeni. Te dwie wielkości mogą zatem służyć do klasyfikacji stanów w problemie cząstki w potencjału o symetrii sferycznej.
- Znaleźliśmy wartości i funkcje własne z-towej składowej momentu pędu. Jej wartości własne są całkowitymi wielokrotnościami stałej Plancka:  $M = m\hbar$ , gdzie  $m$  nosi nazwę magnetycznej liczby kwantowej.
- Zależliśmy wartości własne operatora kwadratu momentu pędu:  $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$ .
- Liczba  $\ell$  jest dowolną liczbą naturalną, nazwaliśmy ją orbitalną liczbą kwantową. Odpowiada ona maksymalnej wartości magnetycznej liczby kwantowej  $m$  dla wspólnego ciągu wektorów własnych. W ogólności  $m$  przyjmuje wartości całkowite w przedziale  $(-\ell, \ell)$ .

### IX. Funkcje własne operatora kwadratu momentu pędu.

Wyznaczając widmo wartości własnych operatora kwadratu momentu pędu posługiwaliśmy się wyłącznie regułami komutacji operatorów odpowiadających jego składowym. Uzyskany wynik można potwierdzić rozwiązując problem własny operatora kwadratu momentu pędu w postaci różniczkowej. W sferycznym układzie współrzędnych operator kwadratu momentu pędu ma postać:

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

Równanie własne:

$$\hat{L}^2 \psi(\vartheta, \varphi) = L^2 \psi(\vartheta, \varphi)$$

stanowi równanie różniczkowe:

$$\left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} \right] \psi(\vartheta, \varphi) = 0$$

Jeżeli za  $L^2$  podstawimy znaną nam już wartość własną wyrażoną przez orbitalną liczbę kwantową  $\ell$ , otrzymamy:

$$\left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell + 1) \right] \psi(\vartheta, \varphi) = 0$$

Jest to równanie różniczkowe, którego rozwiązaniem są funkcje kuliste rzędu  $\ell$ :

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \theta_{\ell m}(\vartheta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

gdzie

$$\theta_{\ell m}(\vartheta) = \frac{(-1)^{\ell+|m|}}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}} (\sin \vartheta)^{|m|} \frac{\partial^{\ell+|m|} (\sin \vartheta)^{2\ell}}{\partial (\cos \vartheta)^{\ell+|m|}}$$

Dla kilku najmniejszych wartości  $\ell$ :

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$$

$$Y_{1\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20}(\vartheta, \varphi) = -\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$$

Pomimo, że równanie własne obu operatorów  $\hat{L}^2$  i  $\hat{L}_z$  najłatwiej rozwiązuje się we współrzędnych sferycznych, ich funkcje własne mają równie prostą postać we współrzędnych kartezjańskich:

$$Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$$



$$Y_{1\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \frac{x \pm iy}{r}$$

$$Y_{20}(\vartheta, \varphi) = -\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \left( 3 \frac{z^2}{r^2} - 1 \right)$$

$$Y_{2\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \frac{z(x \pm iy)}{r^2}$$

$$Y_{2\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$$

### Cząstka w polu potencjału o symetrii sferycznej.

W przypadku cząstki znajdującej się w polu potencjału o symetrii sferycznej:

$$V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|) = V(r)$$

oba operatory: kwadratu momentu pędu  $\hat{L}^2$  i jego składowej  $\hat{L}_z$  komutują z hamiltonianem

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

$$[H, \hat{L}^2] = 0 \text{ i } [H, \hat{L}_z] = 0$$

(Sprawdzenia powyższych własności proponuję wykonać w ramach ćwiczeń.)

Dzięki temu możemy znaleźć wspólny ciąg funkcji własnych i stany o określonej energii klasyfikować przy użyciu liczb kwantowych: magnetycznej i orbitalnej. Stany nie zawsze klasyfikujemy podając ich wartości liczbowe. W klasyfikacji atomowych poziomów energetycznych często zamiast podawania wartości  $\ell$  podajemy literę. Nazewnictwo to rozszyfrowujemy, pamiętając o tym, że kolejnym liczbom orbitalnym 0,1,2,3,4,5,6,7 odpowiadają litery s,p,d,f,g,h,i,k.

Ponieważ rozwiązany już przez nas metodą separacji zmiennych problem trójwymiarowego oscylatora harmonicznego posiada symetrię sferyczną

$$V(\vec{r}) = \frac{\kappa}{2} \vec{r}^2$$

Możemy jego stanom własnym przyporządkować odpowiednie orbitalne i magnetyczne liczby kwantowe.

Jednokrotnie zdegenerowanemu stanowi podstawowemu układu o energii  $1/2 \hbar\omega$  opisywanemu przez funkcję falową:

$$\psi_{000}(\vec{r}) = N e^{-\frac{\vec{r}^2}{2}}$$

odpowiadają liczby  $(\ell, m) = (0,0)$ . Funkcja jest typu s.

Trójce stanów o energii  $3/2 \hbar\omega$  odpowiada liczba orbitalna  $\ell = 1$ , są więc stanami typu p, magnetyczna liczba kwantowa jest określona jedynie w stanie opisywanym funkcją:

$$\psi_{001}(\vec{r}) = N z e^{-\frac{\vec{r}^2}{2}}.$$

W tym stanie  $m=0$ . Pozostałe funkcje falowe

$$\psi_{100}(\vec{r}) = N x e^{-\frac{\vec{r}^2}{2}} \text{ i } \psi_{010}(\vec{r}) = N y e^{-\frac{\vec{r}^2}{2}}$$

są kombinacjami funkcji o liczbach  $m=1$  i  $-1$ .

Z funkcji falowych sześciokrotnie zdegenerowanego poziomu energetycznego  $5/2 \hbar\omega$  utworzyć można 5 funkcji falowych typu d ( $\ell = 2$ ), oraz jedną typu s.

Proponuję sprawdzić w ramach ćwiczeń, że:

$$\Psi_s = c(\Psi_{200}(\vec{r}) + \Psi_{020}(\vec{r}) + \Psi_{002}(\vec{r}))$$

oraz utworzyć pozostałych pięć kombinacji o określonym kwadracie i rzucie momentu pędu.

### Energia kinetyczna cząstki we współrzędnych sferycznych.

Jeżeli potencjał posiada symetrię sferyczną zazwyczaj problem własny rozwiązujemy we współrzędnych sferycznych. W celu zapisania w tych współrzędnych pełnego hamiltonianu, musimy znać postać wchodzącego do energii kinetycznej operatora Laplace'a:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi)}{r^2}$$

gdzie w operatorze

$$\hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

zawarta jest cała zależność kątowna. Zauważmy, że operator ten z dokładnością do stałej multiplikatywnej pokrywa się z operatorem kwadratu momentu pędu:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \hat{\Lambda}$$

Dzięki temu komutacja hamiltonianu z operatorem  $\hat{L}^2$  jest widoczna na pierwszy rzut oka, ponadto możliwe jest odseparowanie w funkcji własnej hamiltonianu zależności radialnej od kątowych. Równanie własne hamiltonianu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi)}{r^2} \right) \Psi(r, \vartheta, \varphi) + V(r) \Psi(r, \vartheta, \varphi) = E \Psi(r, \vartheta, \varphi)$$

po pomnożeniu obu stron przez  $r^2$  i przegrupowaniu składników

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) + \hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi) \right) \Psi(r, \vartheta, \varphi) = 0,$$

zawiera sumę dwóch operatorów o rozseparowanych zmiennych działającą na funkcję falową. Dzięki temu możemy funkcji falowej poszukiwać w postaci iloczynu funkcji radialnej i kątownej

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi).$$

Po wstawieniu tej funkcji do równania własnego otrzymujemy:

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r)Y(\vartheta, \varphi) = -\hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi)R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$

Po podzieleniu obu stron równania (z wyłączeniem miejsc zerowych funkcji) przez funkcję  $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$  otrzymujemy równanie:

$$\frac{1}{R(r)} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) = -\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi)} \hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi)Y(\vartheta, \varphi),$$

którego lewa strona nie zależy od kątów, a prawa od zmiennej radialnej. Może być ono spełnione tylko wtedy gdy obie jego strony są równe pewnej stałej. Stałą tę oznaczmy przez  $\lambda$ . Tak więc otrzymujemy dwa niezależne równania własne. Pierwsze na część kątowną:

$$\hat{\Lambda}(\vartheta, \varphi)Y(\vartheta, \varphi) = -\lambda Y(\vartheta, \varphi).$$

Drugie na część radialną:

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) = \lambda R(r)$$

Pierwsze równanie z dokładnością do stałej multiplikatywnej jest równaniem własnym operatora kwadratu momentu pędu. Jego rozwiązania znamy, funkcjami własnymi są funkcje kuliste  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ , a wartości własne

$$\lambda = -\ell(\ell + 1).$$

Wynik ten możemy wstawić do równania radialnego:

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) = -\ell(\ell + 1)R(r),$$

które po przegrupowaniu zapisujemy w postaci:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

Jest to równanie własne, którego wartości własne (energje) odpowiadają wartościom własnym wyjściowego równania zapisanego w przestrzeni trójwymiarowej. Bez rozwiązywania równania możemy natychmiast uzyskać pewne informacje o układzie poziomów energetycznych. W równaniu tym występuje liczba orbitalna  $\ell$ , energia powinna zatem od niej zależeć. Nie występuje natomiast magnetyczna liczba kwantowa. Energje odpowiadające temu samemu orbitalnemu momentowi pędu, lecz różnym wartościom jego rzutu będą więc jednakowe. Symetria sferyczna potencjału wymusza więc  $(2\ell + 1)$ -krotną degenerację poziomów energetycznych.

Przegrupowując wyrazy możemy zauważyć następną własność równania radialnego:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

Składnik hamiltonianu zależny od orbitalnej liczby kwantowej, odgrywa w równaniu analogiczną rolę jak potencjał  $V(r)$ . Nazywamy go czasem potencjałem centryfugalnym.

Dla różnych wartości orbitalnego momentu pędu równanie to stanowi jednowymiarowe równanie własne z różnym potencjałem sumarycznym. Możemy więc dla każdej wartości  $\ell$  poszukiwać charakterystycznego dla niej widma energii. Ma to znaczenie w rachunkach przybliżonych, w których energje stanu podstawowego znacznie łatwiej znaleźć niż energje stanów wzbudzonych. Ponieważ potencjał centryfugalny przyjmuje wyłącznie wartości dodatnie, możemy oczekiwać, że kolejne poziomy energetyczne o większych wartościach momentu pędu będą położone wyżej od kolejnych poziomów energetycznych odpowiadających mniejszym jego wartościom. Tak więc orbitalna liczba kwantowa stanu podstawowego  $\ell = 0$  (symetria s), najniższy stan o liczbie orbitalnej  $\ell = 1$  (symetria p) jest stanem wzbudzonym układu trójwymiarowego, lecz można go poszukiwać jako stanu podstawowego jednowymiarowego hamiltonianu z odpowiednim potencjałem centryfugalnym, używając metod rachunkowych słusznych dla stanu podstawowego.

### Cząstka w polu potencjału kulombowskiego. Atom wodoru.

Typowym przykładem potencjału o symetrii sferycznej jest potencjał kulombowski. Potencjał ten może być odpychający gdy opisujemy cząstki o jednakowym ładunku, lub przyciągający, gdy ładunki mają znak przeciwny. W pierwszym przypadku nie występują stany związane, możemy rozpatrywać jedynie procesy rozproszeniowe. W drugim przypadku mogą wystąpić oba typy stanów. Stany związane realizowane są w atomie wodoru i jonach wodoropodobnych. Przebadajmy układ odpowiadających im poziomów energetycznych.

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Równanie na część radialną funkcji falowej

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r)$$

możemy sprowadzić do postaci bezwymiarowej przyjmując odpowiednią jednostkę długości:

$$\frac{\hbar^2}{ma^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

skąd

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

jest to tzw. atomowa jednostka długości, lub inaczej promień Bohra. Za jednostkę energii przyjmujemy:

$$\epsilon = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 2Ry = 27.21\text{eV}$$

jest to tzw. atomowa jednostka energii.

W wybranych jednostkach równanie na część radialną funkcji falowej przyjmuje postać:

$$\left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r)$$

Równanie to posiada rozwiązanie spełniające warunek brzegowy znikania funkcji falowej w granicy  $r \rightarrow \infty$  tylko dla dyskretnej wartości energii, mianowicie dla

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}$$

gdzie  $n$  jest liczbą naturalną spełniającą warunek:

$$n > \ell$$

Odpowiadająca wartości własnej  $E_n$  funkcja radialna dana jest w ogólnym przypadku przez konfluentną funkcję hipergeometryczną:

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \left( \frac{2r}{n} \right)^\ell F(-n + \ell + 1, 2\ell + 2, \frac{2r}{n}) e^{-\frac{r}{n}}$$

gdzie  $N_{n\ell}$  jest stałą unormowania.

Dla kilku najniższych stanów energetycznych funkcje te mają postać:

$n, \ell$	$R_{n\ell}(r)$
1s	$2e^{-r}$
2s	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 - \frac{r}{2} \right) e^{-\frac{r}{2}}$
2p	$\frac{r}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{2}}$
3s	$\frac{1}{3\sqrt{3}} \left( 1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2 \right) e^{-\frac{r}{3}}$
3p	$\frac{8}{27\sqrt{6}} r \left( 1 - \frac{1}{6}r \right) e^{-\frac{r}{3}}$
3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-\frac{r}{3}}$

### Degeneracja poziomów energetycznych a symetria problemu.

Korzystając z uzyskanego dla atomu wodoru widma energetycznego możemy bliżej przyjrzeć się problemowi degeneracji widma i jej przyczynie. W atomie wodoru różne energie numerowane są liczbą naturalną  $n$ , którą nazywamy główną liczbą kwantową. Stopień

degeneracji poszczególnych poziomów energetycznych jest różny i zależy od  $n$ . Taką samą energię posiadają wszystkie stany w których kwadrat momentu pędu określony jest orbitalną liczbą kwantową  $\ell < n$ , a każdej wartości  $\ell$  odpowiada  $2\ell + 1$  stanów różniących się wartością rzutu momentu pędu, czyli o różnych wartościach magnetycznej liczby kwantowej  $m$ . W sumie krotność degeneracji  $n$ -tego poziomu energetycznego atomu wodoru jest równa:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 .$$

Na tę liczbę składa się degeneracja wynikająca z symetrii problemu, w tym przypadku jest nią izotropowość przestrzeni, jest to  $2\ell + 1$ -krotna degeneracja poziomów energetycznych odpowiadających tej samej orbitalnej liczbie kwantowej, oraz nie mająca pokrycia w symetrii problemu równość energii w stanach o jednakowej głównej, lecz różnej orbitalnej liczbie kwantowej. Ten ostatni rodzaj degeneracji, nie wynikający z symetrii układu nazywamy degeneracją przypadkową i nie jest przewidywalny bez rozwiązania równania własnego energii. W przypadku cząstki w polu potencjału o symetrii sferycznej wystarczy drobne odchylenie potencjału od postaci kulombowskiej, a degeneracja przypadkowa ulega zniesieniu. Degeneracja wynikająca z symetrii ulega zniesieniu wyłącznie przez działanie dodatkowego potencjału łamiącego symetrię. Na ogół możemy przewidzieć stopień degeneracji poziomów energetycznych, bez wykonywania żmudnych rachunków badając wyłącznie symetrię problemu. Musimy jednak pamiętać o możliwości wystąpienia również degeneracji przypadkowej.

Symulacje.

1. osc3d1

- Potencjał centryfugalny i sumaryczny dla stanów  $s$  i  $p$ .
- Widmo energetyczne radialnego hamiltonianu dla symetrii  $s$  i  $p$ .
- Położenie najniższego poziomu energetycznego o symetrii  $s$ ,  $p$ , względem potencjału sumarycznego dla różnej krzywizny potencjału (8,2).

2. osc3d2

- Układ poziomów dla wyższych  $\ell$ . położenia względem odp. minimów pot. sumarycznego.
- Degeneracja przypadkowa poziomów o różnych  $\ell$ , jej niezależność od krzywizny potencjału (8,2)
- Położenia najniższych poziomów o określonym  $\ell$  (8,2).
- Znoszenie degeneracji przypadkowej na skutek zaburzenia potencjałem o symetrii sferycznej (4,6).

3. osc3d3

- Znoszenie degeneracji przypadkowej, różne nachylenia poziomów o różnej symetrii w funkcji wielkości potencjału zaburzającego:

$$\Delta V(r) = a / (r^2 + 1)$$

Przecięcia poziomów. (Program nie umożliwia zmiany parametrów)

4. osc3d4

- Znoszenie degeneracji na skutek złamania symetrii sferycznej.
- Całkowita krotność degeneracji poszczególnych poziomów energetycznych trójwymiarowego oscylatora harmonicznego.
- Przejście od symetrii sferycznej do cylindrycznej, następnie całkowite zniesienie symetrii. (W programie sterujemy krzywizną paraboli: (8,2) - kierunek  $x$ , (4,6) - kierunek  $y$ , (1,3) - trzy kierunki razem, przycisk (5) służy do restartu.

## Podsumowanie IX.

- Zapisaliśmy operator kwadratu momentu pędu we współrzędnych sferycznych i rozwiązaliśmy jego problem własny. Jego funkcje własne znane są jako tzw. funkcje kuliste i numerowane są magnetyczną i orbitalną liczbą kwantową –  $m$  i  $l$ .
- Hamiltonian cząstki w polu potencjału o symetrii sferycznej komutuje z operatorami z-ładowej składowej momentu pędu i jego kwadratu, obie wielkości fizyczne mogą być jednocześnie określone z energią, dzięki czemu magnetyczna i orbitalna liczby kwantowe mogą służyć do klasyfikacji stanów o określonej energii.
- Po zapisaniu hamiltonianu we współrzędnych sferycznych okazało się, że w jego równaniu własnym można odseparować zmienną radialną  $r$  od zmiennych kątowych  $\varphi$  i  $\vartheta$ , a radialna funkcja falowa jest funkcją własną kwadratu momentu pędu. Równanie na część radialną funkcji falowej zależy od orbitalnej liczby kwantowej a nie zależy od magnetycznej. Tak więc symetria sferyczna wymusza  $(2l+1)$ -krotną degenerację energii.
- Fragment hamiltonianu zależny od orbitalnej liczby kwantowej ma postać potencjału, nazywany jest więc potencjałem centryfugalnym. Dzięki tej własności, najniższy poziom energetyczny dla każdego  $l$ , możemy wyliczyć stosując metody rachunkowe adresowane do stanu podstawowego.
- Rozwiązaliśmy problem własny dla atomu wodoru, znaleźliśmy jego widmo i funkcje własne. Określiśmy degenerację poziomów energetycznych. Oprócz  $(2l+1)$ -krotnej degeneracji wynikającej z symetrii sferycznej pojawiła się dodatkowa degeneracja nie mająca pokrycia w żadnej symetrii. Nazywamy ją przypadkową.

## X. Spin, rachunki przybliżone.

### Spin.

Dyskutowana powyżej krotkość degeneracji stanów energetycznych atomu wodoru nie uwzględniała jeszcze jednego czynnika, który w przypadku atomu wodoru zwiększa ją dwukrotnie. Jest on związany z wielkością fizyczną, która nie ma swojego klasycznego odpowiednika i o której dotychczas jeszcze nie wspomniałem. Jest nią spin, nazywany czasem własnym momentem pędu cząstki elementarnej. Zapoznaliśmy się z kwantowymi własnościami momentu pędu, jesteśmy teraz w stanie określić i zrozumieć pojęcie spinu. Wyobraźmy sobie cząstkę złożoną, np. jądro atomowe zbudowane nukleonów. Elektron znajdujący się zazwyczaj w dużej odległości od jądra nie “widzi” jego składników, jedynie jądro jako całość. Ponadto w większości problemów (z wyjątkiem najniższej powłoki elektronowej ciężkich atomów) jądro atomowe jest widziane przez elektrony jako cząstka w dobrym przybliżeniu punktowa. Tymczasem analizując strukturę jądra, mamy do czynienia z układem nukleonów oddziaływujących pomiędzy sobą. Jeżeli układ jako całość ma symetrię sferyczną, powinien mieć określony zarówno kwadrat całkowitego momentu pędu jak i jego rzut na wybrany kierunek. Dla elektronu nie odróżniającego składników jądra posiada ono pewien “własny” moment pędu. Naturalnie może on być zerowy (stan typu s), ale nie musi. Podobnej sytuacji nie można wykluczyć dla cząstek elementarnych, ponieważ ich elementarność rozumiemy tylko jako brak konieczności opisu ich wewnętrznej struktury. Musimy więc dopuścić istnienie “własnego” momentu pędu cząstki elementarnej. Operator kwadratu spinu oznaczmy jako  $\hat{s}^2$ , jego składowe jako  $\hat{s}_i$ . Operatory te powinny mieć identyczne relacje komutacji jak operatory momentu pędu.

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$$

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar\hat{s}_x$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar\hat{s}_y$$

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_i] = 0$$

Zatem muszą być spełnione wszystkie wyniki, uzyskane jako konsekwencje relacji komutacji. W szczególności wartość własna kwadratu spinu powinna wyrażać się przez maksymalną wartość rzutu spinu s przy pomocy relacji:

$$s^2 = s(s+1)\hbar^2$$

a wartości własne operatora rzutu spinu na wybrany kierunek powinny przebiegać wartości różniące się o 1. W przypadku momentu pędu wartości rzutu momentu pędu musiały być dane liczbami całkowitymi. Warunek ten wynikał z konkretnej postaci operatora składowej orbitalnego momentu pędu

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

W przypadku spinu operator jego rzutu nie jest zadany, nie mamy więc tego ograniczenia. Możemy jedynie zażądać, by ze względu na możliwość zmiany zwrotu osi z, minimalna i maksymalna wartość rzutu spinu były równe co do bezwzględnej wartości. Mogą więc przyjmować wartości:

$$s_z = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

Zauważmy, że powyższa relacja dopuszcza połówkowe wartości rzutu spinu. W rezultacie spinowa liczba kwantowa s może być równa:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Poznaliśmy zatem następną liczbę kwantową, charakteryzującą cząstkę elementarną będącą składnikiem układu, który opisujemy. Zatem, jeżeli atom wodoru potraktujemy jako elektron



poruszający się w polu potencjału kulombowskiego, mówiąc o degeneracji poziomów musimy pamiętać o spinie elektronu. Elektron posiada spin

$$s = \frac{1}{2},$$

może więc znajdować się w dwóch stanach różniących się wartością rzutu spinu:

$$s_z = \pm \frac{1}{2}.$$

Daje to dwie możliwości, często określamy je jako “spin do góry” i “spin w dół”.

Uwzględnienie spinu elektronu powoduje dwukrotne zwiększenie krotności degeneracji poziomów energetycznych atomu wodoru.

### Rachunki przybliżone

Tylko w bardzo niewielu problemach mechaniki kwantowej udaje się znaleźć dokładne analityczne rozwiązanie. W pozostałych przypadkach skazani jesteśmy na rachunki przybliżone. Dlatego konieczne jest poznanie podstawowych metod tego typu. W podanych przykładach skoncentruję się na poszukiwaniu przybliżonych rozwiązań równania własnego operatora Hamiltona. Mogą one być użyte również przy poszukiwaniu innych wielkości fizycznych.

### Niezależny od czasu rachunek zaburzeń dla widma nie zdegenerowanego.

Jeżeli operator  $H$ , którego problem własny usiłujemy rozwiązać można przedstawić w postaci sumy operatora  $H^0$  o znanych wektorach i wartościach własnych oraz operatora  $H'$ , zmieniającego tylko w niewielkim stopniu widmo operatora  $H^0$ , możemy posłużyć się tzw. rachunkiem zaburzeń.

$$H = H^0 + H'$$

Operator  $H^0$  nazywamy operatorem nie zaburzonym, a operator  $H'$  zaburzeniem.

Założmy, że operator  $H^0$  posiada dyskretne widmo nie zdegenerowanych wartości własnych:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0.$$

Dla podkreślenia małego wpływu operatora  $H'$  zapiszmy go jako iloczyn pewnej liczby  $\lambda$  (zakładamy, że  $\lambda \ll 1$ ) oraz operatora  $W$ . Przy tym założeniu równanie własne pełnego hamiltonianu przyjmuje postać.

$$(H^0 + \lambda W) \psi_n = E_n \psi_n$$

Odpowiednie wartości własne i wektory własne powinny być niewiele różne od wartości i wektorów własnych operatora nie zaburzonego:

$$E_n \approx E_n^0, \psi_n \approx \psi_n^0$$

Poszukajmy ich zatem w postaci szeregu potęgowej stałej  $\lambda$ .

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots$$

Wstawmy te rozwinięcia do równania własnego. Otrzymujemy:

$$(H^0 + \lambda W)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 + \lambda^2 \psi_n^2 + \dots)$$

Przyrównujemy do siebie wyrazy o jednakowych potęgach parametru  $\lambda$ , uzyskujemy:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

$$H^0 \psi_n^1 + W \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0$$

$$H^0 \psi_n^2 + W \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0$$

$$H^0 \psi_n^3 + W \psi_n^2 = E_n^0 \psi_n^3 + E_n^1 \psi_n^2 + E_n^2 \psi_n^1 + E_n^3 \psi_n^0$$

.....  
 Z równań tych wyliczamy wyrażenia na poprawki kolejnego rzędu (odpowiadające kolejnym potęgom  $\lambda$ ) na energie i funkcje falowe.

Pierwsze równanie pokrywa się z równaniem własnym operatora nie zaburzonego. Jego rozwiązania nazywamy rozwiązaniami zerowego rzędu.

Poprawkę pierwszego rzędu dla energii otrzymujemy mnożąc drugie równanie lewostronnie przez  $\psi_n^{0*}$  i wykonując całkowanie. Otrzymujemy:

$$\langle \psi_n^0 | H^0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | W | \psi_n^0 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle$$

Korzystając z równania własnego  $H^0$  oraz z zakładając unormowanie jego funkcji własnych otrzymujemy:

$$\lambda E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \lambda W | \psi_n^0 \rangle$$

W celu znalezienia poprawki pierwszego rzędu rachunku zaburzeń do funkcji falowej  $\psi_n^1$  rozwijamy ją w szereg nie zaburzonych funkcji własnych:

$$\psi_n^1 = \sum_i c_{ni}^1 \psi_i^0.$$

Rozwinięcie wstawiamy do równania drugiego. Otrzymujemy:

$$(H^0 - E_n^0) \sum_i c_{ni}^1 \psi_i^0 = (E_n^1 - W) \psi_n^0$$

skąd

$$\sum_i c_{ni}^1 (E_i^0 - E_n^0) \psi_i^0 = (E_n^1 - W) \psi_n^0$$

Mnożymy to równanie lewostronnie przez  $\psi_m^{0*}$ , gdzie  $m \neq n$  i wykonujemy całkowanie:

$$\sum_i c_{ni}^1 (E_i^0 - E_n^0) \langle \psi_m^0 | \psi_i^0 \rangle = E_n^1 \langle \psi_m^0 | \psi_n^0 \rangle - \langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle$$

Korzystamy z ortogonalności i unormowania:

$$c_{nm}^1 (E_m^0 - E_n^0) = -\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle$$

skąd możemy wyliczyć  $c_{nm}^1$  dla  $m \neq n$ .

$$c_{nm}^1 = \frac{-\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle}{(E_m^0 - E_n^0)}$$

Żądanie unormowania funkcji  $\psi_n^0 + \lambda \psi_n^1$ :

$$1 = \langle \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 | \psi_n^0 + \lambda \psi_n^1 \rangle = 1 + \lambda \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + \lambda \langle \psi_n^1 | \psi_n^0 \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^1 | \psi_n^1 \rangle$$

sprowadza się do warunku:

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = 0,$$

który jest spełniony gdy

$$c_{nm}^1 = 0$$

Zatem poprawka pierwszego rzędu rachunku zaburzeń do funkcji falowej dana jest wyrażeniem:

$$\psi_n^1 = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle}{(E_m^0 - E_n^0)} \psi_m^0$$

Podobnie postępujemy w celu uzyskania poprawek wyższych rzędów rachunku zaburzeń. Do wyliczenia poprawki drugiego rzędu do energii wykorzystamy równanie trzecie, które lewostronnie zrzutowane na  $\langle \psi_n^0 |$  daje

$$\langle \psi_n^0 | H^0 | \psi_n^2 \rangle + \langle \psi_n^0 | W | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle$$

skąd po uwzględnieniu ortonormalności:

$$\langle \psi_n^0 | W | \psi_n^1 \rangle = E_n^2$$

a to z kolei rozpisujemy wykorzystując uzyskane przed chwilą wyrażenie na poprawkę pierwszego rzędu do funkcji falowej:

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | W \left( - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle}{(E_m^0 - E_n^0)} \right) | \psi_n^0 \rangle,$$

które po wyciągnięciu sumy przed nawias daje:

$$E_n^2 = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | W | \psi_n^0 \rangle|^2}{(E_m^0 - E_n^0)}$$

Zwróćmy uwagę na pominięcie w obu ostatnich wyrażeniach  $m = n$  pod znakiem sumy.

Wynika ono z uzyskanego warunku  $c_{nn}^1 = 0$  i gwarantuje brak osobliwości w mianowniku.

Gdybyśmy jednak powyższe rozumowanie spróbowali zastosować do zaburzenia poziomu zdegenerowanego, osobliwość musiałaby wystąpić i dlatego założyliśmy na wstępie brak degeneracji.

Na zakończenie powtórzę uzyskane wyniki, zmieniając trochę oznaczenia. Zrezygnuję z zapisu zaburzenia jako

$$H' = \lambda W,$$

ponieważ było mi ono potrzebne tylko w celu uwidocznienia rozwinięcia w szereg. Zmienimy teraz trochę oznaczenia i włączmy potęgę  $\lambda$  do poprawek. Będziemy jednak pamiętać, że kolejne poprawki różnią się potęgą zaburzenia. Przyjmijmy

$$E_n^{(i)} = \lambda^i E_n^i \quad i \quad \psi_n^{(i)} = \lambda^i \psi_n^i.$$

wtedy

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

i

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

Poprawki pierwszego rzędu:

$$E_n^{(1)} = \lambda E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \lambda W | \psi_n^0 \rangle = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

$$\psi_n^{(1)} = \lambda \psi_n^1 = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \lambda W | \psi_n^0 \rangle}{(E_m^0 - E_n^0)} \psi_m^0 = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_m^0 - E_n^0)} \psi_m^0$$

$$E_n^{(2)} = \lambda^2 E_n^2 = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | \lambda W | \psi_n^0 \rangle|^2}{(E_m^0 - E_n^0)} = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{(E_m^0 - E_n^0)}$$

### Warunki stosowalności rachunku zaburzeń.

Warunkiem stosowalności rachunku zaburzeń jest zbieżność rozwinięcia w szereg potęgowy  $\lambda$  i możliwość urwania szeregu perturbacyjnego na poprawkach określonego rzędu. Testem poprawności rachunku jest warunek by poprawka kolejnego rzędu była zaniedbywalnie mała w porównaniu z uwzględnionymi:

$$E_n^{(i+1)} \ll E_n^{(i)}.$$

Zauważmy, że nie tylko wystąpienie degeneracji uniemożliwia zastosowanie rachunku zaburzeń. Wystarczy by w problemie nie zaburzonym wystąpił poziom energetyczny bliski poziomowi, którego energię liczymy. Wówczas mała wartość mianownika (nawet jeżeli  $\lambda \ll 1$ ) spowoduje, że obliczona poprawka będzie porównywalna z odległością pozostałych nie zaburzonych poziomów energetycznych i szereg perturbacyjny przestaje być zbieżny.

### Rachunek zaburzeń dla blisko położonych poziomów energetycznych, lub w przypadku wystąpienia degeneracji.

W takim przypadku w celu znalezienia poprawek do wartości własnych musimy zmienić sposób postępowania. Załóżmy podobnie jak poprzednio, że hamiltonian układu możemy przedstawić w postaci sumy operatora  $H^0$ , którego problem własny potrafimy rozwiązać i zaburzenia  $V$ :

$$H = H^0 + V$$

Przyjmijmy dla uproszczenia, że hamiltonian nie zaburzony posiada dwie bliskie lub zdegenerowane wartości własne  $E_1^0$  i  $E_2^0$  z odpowiadającymi im funkcjami własnymi  $\psi_1^0$  i  $\psi_2^0$ . Załóżmy, że funkcje te są unormowane i ortogonalne. Poszukajmy funkcji własnej zaburzonego hamiltonianu w postaci ich kombinacji liniowej:

$$\psi = a\psi_1^0 + b\psi_2^0$$

Wstawmy ją do równania własnego hamiltonianu

$$(H^0 + V - E)(a\psi_1^0 + b\psi_2^0) = 0,$$

które po uwzględnieniu założonych wartości własnych hamiltonianu nie zaburzonego daje:

$$a(E_1^0 + V - E)\psi_1^0 + b(E_2^0 + V - E)\psi_2^0 = 0$$

Równanie to mnożymy lewostronnie skalarnie przez  $\psi_1^0$  i  $\psi_2^0$ . Otrzymujemy dwa równania:

$$a\langle\psi_1^0|E_1^0 + V - E|\psi_1^0\rangle + b\langle\psi_1^0|E_2^0 + V - E|\psi_2^0\rangle = 0$$

$$a\langle\psi_2^0|E_1^0 + V - E|\psi_1^0\rangle + b\langle\psi_2^0|E_2^0 + V - E|\psi_2^0\rangle = 0,$$

które po uwzględnieniu ortogonalności i unormowania przechodzą w:

$$(V_{11} + E_1^0 - E)a + V_{12}b = 0$$

$$V_{21}a + (V_{22} + E_2^0 - E)b = 0.$$

W równaniach tych przyjęte zostało oznaczenie

$$V_{ij} = \langle\psi_i^0|V|\psi_j^0\rangle.$$

Warunkiem rozwiązalności takiego liniowego układu równań jest zerowanie się wyznacznika:

$$\begin{vmatrix} V_{11} + E_1^0 - E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} + E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Sprowadza się to do równania:

$$(V_{11} + E_1^0 - E)(V_{22} + E_2^0 - E) - V_{12}V_{21} = 0$$

lub przy uwzględnieniu  $V_{21} = V_{12}^*$ :

$$(V_{11} + E_1^0 - E)(V_{22} + E_2^0 - E) - |V_{12}|^2 = 0$$

Jest to algebraiczne równanie kwadratowe na poszukiwaną wartość własną układu zaburzonego  $E$ . Jego dwa rozwiązania mają postać:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_1^0 + V_{11} + E_2^0 + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}$$

Rozważmy dwa jego graniczne przypadki, w których możemy pozbyć się pierwiastka. Jeżeli

$$(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})^2 \gg |V_{12}|^2,$$

wówczas po rozwinięciu pierwiastka w szereg potęgowy względem  $|V_{12}|^2$  i ograniczeniu się do pierwszego wyrazu rozwinięcia otrzymujemy:

$$E_1 = E_1^0 + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})}$$

$$E_2 = E_2^0 + V_{22} - \frac{|V_{12}|^2}{(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})}.$$

Wyrażenia te odpowiadają wyrażeniom na energie układu zaburzonego w drugim rzędzie rachunku zaburzeń dla widma nie zdegenerowanego, w którym w wyrażeniu na poprawkę drugiego rzędu ograniczymy się do pierwszego składnika sumy.

Przeciwny przypadek graniczny:

$$(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})^2 \ll |V_{12}|^2$$

prowadzi do rozwiązań:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_1^0 + V_{11} + E_2^0 + V_{22}) \pm \left( |V_{12}| + \frac{(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})^2}{8|V_{12}|} \right).$$

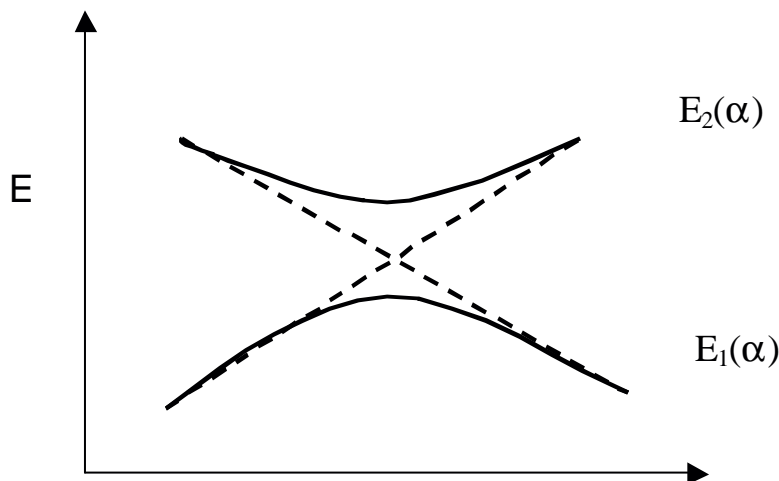
Zauważmy, że jeżeli odległość pomiędzy poziomami była mała lub zerowa (degeneracja):

$$E_2^0 - E_1^0 = 0,$$

to na skutek zaburzenia powiększyła się:

$$E_2 - E_1 = 2 \left( |V_{12}| + \frac{(V_{11} - V_{22})^2}{8|V_{12}|} \right).$$

Mówimy o tzw. odpychaniu się bliskich poziomów kwantowych. Jeżeli będziemy obserwować przesuwanie się poziomów energetycznych w funkcji jakiegoś parametru, np. wartości zewnętrznego pola  $H^0(\alpha)$ , wówczas poziomy energetyczne, które przy braku zaburzenia powinny się przeciąć, mogą się odepchnąć i do ich przecięcia nie dochodzi. Efekt ten nosi nazwę "anticrossingu" poziomów energetycznych.



## Metoda wariacyjna.

Nie zawsze mamy możliwość zastosowanie rachunku zaburzeń. Zdarza się, że hamiltonian układu jest za "daleki" od jakiegokolwiek posiadającego rozwiązywalny problem własny. Wówczas musimy zastosować inną metodę przybliżoną. Jedną z nich chciałbym przedstawić. Jest nią metoda wariacyjna. Metoda ta szczególnie nadaje się do obliczania przybliżonych energii i funkcji własnych odpowiadających stanowi podstawowemu układu. Bazuje ona na pewnej własności wartości oczekiwanych operatorów.

Niech  $H$  będzie hamiltonianem układu. Wybierzmy dowolną unormowaną funkcję  $\psi$ .

Rozkładamy ją w bazie (nieznanych nam) funkcji własnych hamiltonianu  $H$ :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

Napiszmy warunek unormowania:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = 1$$

Korzystając z warunków ortonormalności ciągu funkcji własnych hamiltonianu uzyskujemy:

$$\sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \delta_{nn'} = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

Wyliczmy teraz wartość oczekiwaną hamiltonianu  $H$  w stanie  $\psi$  korzystając z jej rozwinięcia:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \langle \psi_n | H | \psi_{n'} \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} E_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} E_{n'} \delta_{nn'} = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

Po prawej stronie znajduje się suma kolejnych energii pomnożonych przez nieujemne wartości  $|c_n|^2$ . Jeżeli w niej zastąpimy wszystkie energie najmniejszą możliwą ich wartością, czyli energią stanu podstawowego, wówczas wartość całej sumy będzie mniejsza:

$$\sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0.$$

Korzystając z warunku unormowania uzyskujemy nierówność

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0,$$

która jest słuszna dla dowolnej funkcji  $\psi$ . Wartość oczekiwana hamiltonianu liczona przy użyciu zupełnie dowolnej funkcji falowej jest zawsze większa lub równa energii stanu podstawowego. Możemy zatem wybrać funkcję zawierającą kilka parametrów  $\psi(\alpha_i)$  pozwalających na zmianę jej przebiegu, policzyć wartość oczekiwaną i zminimalizować ją po wprowadzonych przez funkcję parametrach:

$$\tilde{E} = \min_{\alpha_i} \langle \psi(\alpha_i) | H | \psi(\alpha_i) \rangle \geq E_0.$$

Uzyskana wartość  $\tilde{E}$  będzie oszacowaniem od góry energii stanu podstawowego. Funkcję  $\psi(\alpha_i)$  nazywamy funkcją próbną, a parametry  $\alpha_i$  parametrami wariacyjnymi. Im lepszą lub bogatszą w parametry wariacyjne wybierzemy funkcję próbną, tym lepsze otrzymamy oszacowanie energii. Funkcja próbna z parametrami wariacyjnymi dobranymi w procesie minimalizacji stanowi przybliżoną funkcję falową stanu podstawowego układu.

Metodę wariacyjną możemy również zastosować do stanów wzbudzonych, lecz jej użycie do tego celu jest bardziej skomplikowane. Komplikacja polega przede wszystkim na narzuceniu wymogu wzajemnej ortogonalności funkcji falowych odpowiadających różnym wartościom własnym.

Dla ilustracji metody zastosujemy ją do oszacowania energii stanu podstawowego atomu wodoru. Napiszmy hamiltonian w postaci bezwymiarowej:

$$H = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) - \frac{1}{r}.$$

Szukamy stanu podstawowego, będzie miał on symetrię s, zatem występującą w hamiltonianie orbitalną liczbę kwantową przyjmujemy  $\ell = 0$ .

Jako funkcję próbną wybierzmy:

$$\psi(r) = ce^{-\alpha r}.$$

Unormujmy funkcję próbną:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \int d^3r |\psi(r)|^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} dr r^2 \sin \vartheta |\psi(r)|^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} dr r^2 \sin \vartheta c^2 e^{-2\alpha r} = \\ &= c^2 \varphi|_0^{2\pi} \cos \vartheta|_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\infty} dr r^2 e^{-2\alpha r} = c^2 4\pi \frac{2!}{(2\alpha)^3} = \frac{c^2 \pi}{\alpha^3} = 1 \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}.$$

Przy rachunku wykorzystana została całka, którą warto zapamiętać:

$$\int_0^{\infty} dr r^n e^{-\beta r} = \frac{n!}{\beta^{n+1}}.$$

Znając c, możemy przystąpić do wyliczenia wartości oczekiwanej. Znajdźmy jednak najpierw wynik działania hamiltonianu na funkcję  $e^{-\alpha r}$ :

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r} &= \frac{\alpha}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 e^{-\alpha r}) - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{r^2} (2r e^{-\alpha r} - \alpha r^2 e^{-\alpha r}) - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \\ &= \frac{\alpha}{r} e^{-\alpha r} - \frac{\alpha^2}{2} e^{-\alpha r} - \frac{1}{r} e^{-\alpha r} = \left( \frac{\alpha-1}{r} - \frac{\alpha^2}{2} \right) e^{-\alpha r} \end{aligned}$$

Wykorzystajmy ten wynik do wyliczenia wartości oczekiwanej hamiltonianu:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \int d^3r \psi^* H \psi = c^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} dr r^2 \sin \vartheta \left( \frac{\alpha-1}{r} - \frac{\alpha^2}{2} \right) e^{-2\alpha r} = \\ &= \frac{\alpha^3}{\pi} 4\pi \int_0^{\infty} dr \left( (\alpha-1)r - \frac{\alpha^2}{2} r^2 \right) e^{-2\alpha r} = 4\alpha^3 \left( (\alpha-1) \frac{1}{(2\alpha)^2} - \alpha^2 \frac{1}{(2\alpha)^3} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha \end{aligned}$$

Szukamy minimum wartości oczekiwanej hamiltonianu po parametrze wariacyjnym  $\alpha$ .

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \psi | H | \psi \rangle = \alpha - 1 = 0 \Rightarrow \alpha = 1$$

Wstawiając tę wartość do poprzedniego wyniku otrzymujemy:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = -\frac{1}{2}$$

Jest to dokładnie energia stanu podstawowego atomu wodoru wyrażona w jednostkach atomowych. Wynik dokładny otrzymaliśmy dzięki temu, że prawdziwa funkcja falowa atomu wodoru była szczególnym przypadkiem zaproponowanej funkcji próbnej. Zazwyczaj nie udaje nam się uzyskać funkcji dokładnej i musimy się zadowolić lepszym lub gorszym przybliżonym rozwiązaniem. W ramach ćwiczeń proponuję znaleźć oszacowanie energii stanu podstawowego atomu wodoru posługując się funkcją próbną, która nie zawiera dokładnego rozwiązania, np.:

$$\psi(r) = ce^{-\alpha r^2}.$$



## Podsumowanie X.

- Poznaliśmy nową wielkość fizyczną, mającą charakter momentu pędu i nazywaną własnym momentem pędu lub spinem cząstki elementarnej. Rzut spinu może przyjmować wartości całkowite lub połówkowe. Elektron posiada spin  $\frac{1}{2}$ . Ponieważ spin nie wchodzi do hamiltonianu, powoduje on dodatkową dwukrotną degenerację poziomów energetycznych.
- Jeżeli uda się hamiltonian układu rozdzielić na sumę operatora, którego problem własny potrafimy rozwiązać i operatora, który wprowadza niewielką zmianę widma, możemy stosować rachunek zaburzeń. Poprawkę pierwszego rzędu do energii badanego poziomu energetycznego stanowi wartość oczekiwana operatora zaburzenia liczona w stanie opisywanym funkcją falową nie zaburzonego hamiltonianu.
- W przypadku degeneracji poziomu energetycznego nie zaburzonego hamiltonianu, nie możemy stosować rachunku zaburzeń wyższych rzędów ze względu na osobliwość pojawiającą się w mianownikach odpowiednich wyrażeń. Stosujemy wówczas specjalną metodę rachunku zaburzeń słuszną dla widma zdegenerowanego.
- Jeżeli rachunku zaburzeń nie uda się zastosować, wówczas możemy zastosować metodę wariacyjną, która polega na minimalizacji wartości oczekiwanej hamiltonianu w stanie opisywanym tzw. funkcją próbną. Metoda ta szczególnie łatwo stosuje się do obliczania najniższych poziomów energetycznych i daje konsekwentne oszacowanie od góry ich wartości. Im lepiej odgadniemy funkcję próbną, tym lepsze otrzymamy oszacowanie energii.

## XI. Układy złożone z kilku cząstek.

Dotychczas dyskutowaliśmy problemy układów złożonych z jednej cząstki w polu zewnętrznych potencjałów. Pojedyncza cząstka w przestrzeni jednowymiarowej posiada tylko jeden stopień swobody, równania własne wielkości fizycznych były równaniami różniczkowymi drugiego stopnia jednej zmiennej. W przestrzeni trójwymiarowej cząstka posiada trzy stopnie swobody i równania własne stały się równaniami na pochodne cząstkowe trzech zmiennych. Liczba stopni swobody układów złożonych z kilku cząstek odpowiada liczbie stopni swobody pojedynczej cząstki pomnożonej przez ich liczbę. Oznacza to poważne zwiększenie wymiaru równań różniczkowych. W pewnych przypadkach udaje się ją zredukować z czego zawsze korzystamy.

### Układ cząstek nie oddziaływujących.

Rozważmy dwie cząstki w przestrzeni trójwymiarowej oddziaływujące z zewnętrznym potencjałem, nie oddziaływujące pomiędzy sobą. Wektory wodzące obu cząstek oznaczymy przez  $\vec{r}_1$  i  $\vec{r}_2$ . Hamiltonian takiego układu jest sumą hamiltonianów cząstek swobodnych:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2).$$

Do rozwiązania problemu własnego całkowitego hamiltonianu

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

można zastosować metodę separacji zmiennych. Funkcja własna układu daje się przedstawić w postaci iloczynu dwóch funkcji, z których każda zależy od innej zmiennej

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$$

i jest funkcją własną hamiltonianu jednocząstkowego:

$$H_1(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_1) = E_1\psi(\vec{r}_1)$$

Wartość własna pełnego hamiltonianu jest sumą wartości własnych obu składników:

$$E = E_1 + E_2$$

Podobnie postępujemy w przypadku układu wielu nieoddziaływujących cząstek:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + \dots + H_N(\vec{r}_N)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N.$$

W przypadku gdy cząstki oddziaływują pomiędzy sobą, w całkowitym hamiltonianie pojawiają się składniki mające sens potencjałów oddziaływania pomiędzy nimi, zależące od wzajemnych odległości cząstek:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H_1(\vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2).$$

Funkcja własna takiego hamiltonianu nie daje się przedstawić w postaci iloczynu funkcji różnych zmiennych i metody separacji zmiennych nie można zastosować.

### Separacja ruchu środka masy.

Wyjątek od powyższego stwierdzenia stanowi układ dwóch cząstek oddziaływujących pomiędzy sobą, lecz nie oddziaływujących z potencjałem zewnętrznym. Jego Hamiltonian ma postać:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar}{2m_1}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2).$$

Przechodzimy do nowych zmiennych. Współrzędną środka masy układu:

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

i wektora odległości pomiędzy cząstkami:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 .$$

W celu zapisania energii kinetycznej układu w nowych zmiennych rozważamy kolejno składowe w kierunkach x, y, z. Operator pochodnej cząstkowej po składowej x-owej pierwszej cząstki ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} ,$$

a jego kwadrat:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Dla drugiej cząstki otrzymujemy:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Po dodaniu odpowiednich wkładów do energii kinetycznej redukcji ulegają pochodne mieszane:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \left[ \frac{1}{m_1} \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 + \frac{1}{m_2} \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left[ \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right] \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \\ &= \frac{1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} , \end{aligned}$$

gdzie przez M oznaczyliśmy masę całkowitą układu, czyli sumę mas obu cząstek, a przez  $\mu$  tzw. masę zredukowaną spełniającą związek:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} .$$

Korzystając z wyliczonych związków możemy hamiltonian układu zapisać jako:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = H(\vec{R}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) = H_M(\vec{R}) + H_\mu(\vec{r}) .$$

W nowych zmiennych hamiltonian całkowity możemy rozseparować. Pierwszy składnik odpowiedzialny za ruch środka masy układu stanowi znany nam hamiltonian cząstki swobodnej, składnik drugi odpowiedzialny za ruch względny cząstek jest w praktyce hamiltonianem jednej cząstki w polu potencjału zewnętrznego.

Powróćmy do przedyskutowanego poprzednio problemu atomu wodoru. Potraktowaliśmy go w przybliżeniu jako jedną cząstkę znajdującą się w polu zewnętrznego potencjału kulombowskiego. Teraz możemy złożyć atom wodoru z dwóch cząstek. Z protonu i oddziaływującego z nim poprzez potencjał kulombowski elektronu. Po przejściu do współrzędnych środka masy i odległości elektron – proton, stosujemy separację zmiennych, rozwiązujemy problem cząstki swobodnej z masą równą masie całkowitej układu i problem cząstki z masą zredukowaną w polu potencjału kulombowskiego. Składamy oba rozwiązania jednocząstkowe i uzyskujemy rozwiązanie układu dwucząstkowego. Pełna funkcja falowa atomu wodoru w stanie podstawowym (dla ruchu względnego) przyjmuje postać:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tilde{\psi}(\vec{R}, \vec{r}) = \phi_M(\vec{R}) \phi_\mu(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-\alpha r} = C e^{\frac{i\vec{k}(m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2)}{M}} e^{-\alpha|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

a energia w tym stanie:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{\mu}{m} R_y$$

Oczywiście ze względu na drastyczną różnicę mas protonu i elektronu masa całkowita  $M$  jest w praktyce równa masie protonu, a masa zredukowana  $\mu$  masie elektronu:

$$m_p \approx 1800m_e \Rightarrow \frac{\mu}{m} \approx .99944.$$

Różnica energii w porównaniu do przedyskutowanego poprzednio modelu jest bardzo niewielka, lecz ze względu na uzyskiwane duże dokładności pomiarowe mierzalna. W przypadku jednak cząstek o porównywalnych masach np. atomu positronium, czyli układu związanego elektronu i pozytonu problem należy rozwiązywać jako dwucząstkowy.

### **Układy złożone z jednakowych cząstek. Nerozróżnialność.**

Atom wodoru składa się z dwóch całkowicie różnych cząstek - protonu i elektronu. Przy rozwiązywaniu jego problemu własnego nie natknęliśmy się więc na następny problem, charakterystyczny dla mechaniki kwantowej i będący konsekwencją opisu układów przy pomocy funkcji falowych, mianowicie problem nierozróżnialności cząstek. Pojawia się on w przypadku, gdy w skład rozważanego układu wchodzi cząstki jednakowe, np. dwa elektrony tworzące wraz z jądrem atom helu. Funkcja falowa układu dwucząstkowego jest funkcją wektorów wodzących oraz spinów obu cząstek

$$\psi(1,2) = \psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2).$$

Jeżeli cząstki są jednakowe, zamieniając je miejscami nie powinniśmy zmienić żadnej własności fizycznej układu.

Wprowadźmy operator permutacji, którego działanie na funkcję falową polega na zamianie miejscami wektorów wodzących obu cząstek:

$$P_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1) \Leftrightarrow P_{12}\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = \psi(\vec{r}_2 s_2, \vec{r}_1 s_1)$$

Zauważmy, że tak zdefiniowany operator komutuje z hamiltonianem układu jednakowych cząstek, ponieważ musi on być symetryczny względem ich wektorów wodzących. Możemy szukać wspólnych wektorów własnych obu operatorów. Załóżmy, że jest spełnione równanie własne dla operatora permutacji

$$P_{12}\psi(1,2) = \lambda\psi(2,1)$$

i podziałajmy nim jeszcze raz na obie strony równania:

$$P_{12}^2\psi(1,2) = \lambda^2\psi(1,2).$$

Z drugiej strony dwukrotne działanie operatora permutacji na funkcję falową powoduje jej powrót do początkowego układu argumentów

$$P_{12}^2\psi(1,2) = \psi(1,2).$$

Tak więc kwadrat wartości własnej musi być równy 1 (podobnie jak dla operatora parzystości), a sama wartość własna może być równa 1 lub -1. Funkcje falowe układu jednakowych cząstek mogą więc być albo symetryczne albo antysymetryczne względem zamiany miejscami wektorów wodzących dwóch cząstek. W przypadku parzystości, która mogła być określona jeżeli potencjał dany był funkcją parzystą, funkcje falowe tego samego układu mogły być albo parzyste, albo nieparzyste w różnych stanach. Tym razem własność symetrii lub antysymetrii funkcji falowej jest zdeterminowana rodzajem opisywanych cząstek. Cząstki, których funkcje falowe są antysymetryczne względem zamiany pary wektorów wodzących cząstek, nazywamy fermionami, cząstki o symetrycznych funkcjach falowych nazywamy bozonami.

### Związek symetrii funkcji falowych ze spinem.

Fermionami są wszystkie cząstki, które posiadają połówkowe wartości spinu, bozonami te, których spin przyjmuje wartości całkowite lub zero. W podręcznikach zazwyczaj podaje się to jako fakt eksperymentalny. Jednakże związek ten możemy wyjaśnić przeprowadzając proste rozumowanie. Operator z-towej składowej spinu układu dwóch cząstek jest sumą odpowiednich operatorów obu cząstek

$$\hat{s}_z = \hat{s}_z^1 + \hat{s}_z^2$$

Jeżeli (dla uproszczenia przyjmijmy brak oddziaływania pomiędzy cząstkami) podzielimy nim na funkcję falową układu

$$\hat{s}_z \psi(1,2) = \hat{s}_z \phi_1(1)\phi_2(2) = (\hat{s}_z^1 + \hat{s}_z^2)\phi_1(1)\phi_2(2) = (s_z^1 + s_z^2)\phi_1(1)\phi_2(2) = (s_z^1 + s_z^2)\psi(1,2)$$

okaże się, że wartość własna operatora z-towej składowej spinu całkowitego jest sumą wartości własnych odpowiednich operatorów pojedynczych cząstek. Tak więc układ dwóch cząstek o spinie połówkowym musi mieć spin całkowity. Spinu połówkowego natomiast nie może posiadać żaden układ dwóch cząstek identycznych. W układzie wielocząstkowym zamiana miejscami dwóch par cząstek zawsze jest symetryczna (w przypadku fermionów odpowiada ona dwukrotnej zmianie znaku). Funkcji falowej antysymetrycznej względem zamiany dwóch par identycznych cząstek nie da się skonstruować ani z fermionowych ani z bozonowych funkcji falowych.

### Podział funkcji falowej na część przestrzenną i spinową.

Przedyskutowana powyżej własność symetrii dotyczy całkowitej funkcji falowej zawierającej współrzędne przestrzenne i spin cząstek. Hamiltonian układu (w przybliżeniu nierelatywistycznym) zależy jedynie od wektorów wodzących cząstek, nie zawiera wyrazów zależnych od spinu:

$$H(1,2) = H(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Dzięki temu pełną (włączając w to zależność spinową) funkcję falową można korzystając z metody separacji zmiennych przedstawić w postaci iloczynu części przestrzennej i spinowej:

$$\psi(1,2) = \psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2)$$

Operator permutacji zamieniający cząstki miejscami zamienia argumenty obu składników iloczynu. Ze względu na symetrię hamiltonianu, zarówno część przestrzenna funkcji falowej jak i spinowa powinny również mieć określoną symetrię względem zamiany argumentów. Jeżeli więc pełna funkcja falowa ma być antysymetryczna, można to uzyskać przez przyjęcie symetrycznej części przestrzennej i antysymetrycznej części spinowej, lub odwrotnie.

W układzie dwóch fermionów symetryczną funkcję spinową uzyskujemy przy równoległym ustawieniu spinów obu cząstek, lub jako symetryczną kombinację funkcji stanu o spinach przeciwnych. Można utworzyć trzy symetryczne funkcje spinowe:

$$\chi(s_1, s_2) = \begin{cases} (\uparrow)(\uparrow) \\ (\downarrow)(\downarrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow)(\uparrow) + (\downarrow)(\downarrow)] \end{cases}$$

oraz jedną funkcję antysymetryczną:

$$\chi(s_1, s_2) = (\uparrow)(\downarrow) - (\downarrow)(\uparrow)$$

Tak więc uwzględniając spin każdy stan, którego część przestrzenna jest symetryczna będzie musiał mieć antysymetryczną (jedyną możliwą) funkcję spinową, będzie niezdegenerowany ze względu na spin, czyli stanem singletowym. Każdy stan, którego część przestrzenna funkcji falowej jest antysymetryczna, może mieć trzy różne stany spinowe (tryplet).

Stanowi podstawowemu układu dwóch fermionów odpowiada na ogół symetryczna przestrzenna i antysymetryczna spinowa część funkcji falowej.

### Atom helu.

Najprostszym układem dwufermionowym jest atom helu traktowany jako układ dwóch elektronów w polu potencjału kulombowskiego pochodzącego od ładunku jądra, którego ruch (podobnie jak w przypadku atomu wodoru) zaniedbamy ze względu na bardzo dużą w porównaniu do elektronów masę. Hamiltonian takiego układu ma postać:

$$H(1,2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Liczba atomowa  $Z$  określa ładunek jądra i dla helu wynosi 2.

Równanie własne hamiltonianu jest równaniem różniczkowym w przestrzeni 6-cio wymiarowej. Jego bezpośrednie rozwiązanie nie jest możliwe ani żadną z metod analitycznych, ani numerycznie. Musimy uciec się do metod przybliżonych. W rachunkach tych znaczną pomoc będą stanowiły uzyskane już przez nas informacje wynikające z rozważań nad symetrią układu. Patrząc na postać hamiltonianu widzimy, że można go rozdzielić na dwie części:

$$H = H^0 + H'$$

Pierwsza część:

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}$$

stanowi sumę dwóch jednakowych operatorów jednocząstkowych

$$H^0(1,2) = H_1(1) + H_1(2).$$

Zmienne odpowiadające obu cząstkom można rozseparować i rozwiązać problem własny każdego z nich. Operator  $H_1$  jest hamiltonianem jonu wodoropodobnego, identyczny z dokładnością do ładunku jądra  $Z$  z hamiltonianem atomu wodoru. Zmieniając jednostki długości i energii doprowadzamy jego problem własny do równania identycznego z równaniem własnym atomu wodoru. Możemy więc skorzystać ze znanych nam rozwiązań. Tak więc problem własny hamiltonianu  $H^0$  uznajemy za rozwiązywalny. Możemy więc traktując drugi składnik pełnego hamiltonianu jako zaburzenie skorzystać z rachunku zaburzeń. Wyliczmy poprawkę pierwszego rzędu do energii stanu podstawowego. W tym celu musimy znaleźć funkcją własną stanu podstawowego układu nie zaburzonego. Stan ten odpowiada sytuacji, kiedy oba elektrony znajdują się w stanie  $1s$ .

W stanie podstawowym energia jonu wodoropodobnego o ładunku jądra  $Z$  wynosi

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2} \text{ j. a. ,}$$

a funkcja falowa dana jest wyrażeniem:

$$\varphi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_B} r}$$

Energia stanu podstawowego dwucząstkowego hamiltonianu  $H^0$  jest zatem równa:

$$E^0 = -Z^2 \text{ j. a. ,}$$

a funkcja własna:

$$\phi^0(r_1, r_2) = \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_B}(r_1+r_2)} .$$

Naturalnie skonstruowaliśmy w tej chwili tylko część przestrzenną funkcji falowej. Jest ona symetryczna względem przestawienia wektorów wodzących obu elektronów, zatem część spinowa funkcji falowej w tym stanie musi być antysymetryczna. Spiny obu elektronów w stanie podstawowym atomu helu będą antyrównoległe.

Poprawka rachunku zaburzeń pierwszego rzędu wymaga policzenia wartości oczekiwanej operatora zaburzenia  $H'$  w stanie opisywanym przez funkcję falową  $\phi^0$ . Pamiętajmy, że

$$E^1 = \langle \phi^0 | H' | \phi^0 \rangle.$$

Ponieważ

$$H' = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Do wyliczenia mamy całkę:

$$\begin{aligned} E^1 &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_{1s}^2(r_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{1s}^2(r_2) = \\ &= \int_0^\infty dr_1 \int_{-\pi}^\pi d\vartheta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 r_1^2 \sin\vartheta_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-\pi}^\pi d\vartheta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 r_2^2 \sin\vartheta_2 \left[ \phi_{1s}^2(r_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{1s}^2(r_2) \right] \end{aligned}$$

W celu wykonania tej całki dokonujemy zabiegu polegającego na rozwinięciu występującego pod całką ułamka na fale kuliste:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\vartheta_2, \varphi_2) & \text{dla } r_1 > r_2 \\ \frac{4\pi}{r_2} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\vartheta_2, \varphi_2) & \text{dla } r_1 < r_2 \end{cases}$$

Ponieważ funkcje falowe o symetrii 1s nie zawierają zależności od kątów, podczas całkowania wyzerowane zostaną wszystkie składniki sumy z wyjątkiem  $l=m=0$ . Tak więc z całego rozwinięcia wystarczy wstawić pierwszy wyraz szeregu:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{r_1} & \text{dla } r_1 > r_2 \\ \frac{1}{r_2} & \text{dla } r_1 < r_2 \end{cases}$$

(przypominam, że  $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ )

Całkowanie po kątach daje czynnik  $4\pi$ . Do wykonania pozostaje suma dwóch całek wynikająca z rozbicia obszaru całkowania na dwie części:

$$E^1 = 16\pi^2 e^2 \left( \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 r_1^2 r_2^2 \phi_{1s}^2(r_1) \frac{1}{r_1} \phi_{1s}^2(r_2) + \int_0^\infty dr_2 \int_{r_1}^\infty dr_1 r_1^2 r_2^2 \phi_{1s}^2(r_1) \frac{1}{r_2} \phi_{1s}^2(r_2) \right)$$

Wstawiamy teraz jawną postać funkcji  $\phi_{1s}$ :

$$E^1 = 16\pi^2 e^2 \left[ \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 \frac{Z^6}{\pi^2 a_B^6} e^{-\frac{2Z}{a_B}(r_1+r_2)} r_2^2 r_1 + \int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{Z^6}{\pi^2 a_B^6} e^{-\frac{2Z}{a_B}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2 \right]$$

Wyciągając współczynniki poza nawias i wprowadzając oznaczenie:

$$\alpha = \frac{2Z}{a_B}$$



otrzymujemy:

$$E^1 = \frac{e^2}{4} \alpha^6 \left[ \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2 e^{-\alpha(r_1+r_2)} r_2^2 r_1 + \int_0^\infty dr_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 e^{-\alpha(r_1+r_2)} r_1^2 r_2 \right]$$

Wykonujemy całkowanie po  $r_2$ , następnie po  $r_1$ . W całce pierwszej korzystamy ze związku:

$$\begin{aligned} \int dr e^{-\alpha r} r^2 &= \frac{-r^2}{\alpha} e^{-\alpha r} + \frac{2r}{\alpha} \int dr e^{-\alpha r} = \frac{-r^2}{\alpha} e^{-\alpha r} + \frac{-2r}{\alpha^2} e^{-\alpha r} + \frac{2}{\alpha^2} \int dr e^{-\alpha r} = \\ &= -\frac{r^2}{\alpha} e^{-\alpha r} - \frac{2r}{\alpha^2} e^{-\alpha r} - \frac{2}{\alpha^3} e^{-\alpha r} = -\left(\frac{r^2}{\alpha} + \frac{2r}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3}\right) e^{-\alpha r} \end{aligned}$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} -\int_0^\infty dr_1 e^{-\alpha r_1} r_1 \left(\frac{r_1^2}{\alpha} + \frac{2r_1}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3}\right) e^{-\alpha r_1} \Big|_0^{r_1} &= \int_0^\infty dr_1 e^{-\alpha r_1} r_1 \left[\frac{2}{\alpha^3} - \left(\frac{r_1^2}{\alpha} + \frac{2r_1}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3}\right) e^{-\alpha r_1}\right] = \\ &= \int_0^\infty dr_1 r_1 \left[\frac{2}{\alpha^3} e^{-\alpha r_1} - \left(\frac{r_1^2}{\alpha} + \frac{2r_1}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3}\right) e^{-2\alpha r_1}\right] = \frac{2}{\alpha^5} - \frac{6}{\alpha(2\alpha)^4} - \frac{4}{\alpha^2(2\alpha)^3} - \frac{2}{\alpha^3(2\alpha)^2} \\ &= \frac{1}{\alpha^5} \left[2 - \frac{3}{8} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right] = \frac{5}{8\alpha^5} \end{aligned}$$

W drugiej całce korzystamy z:

$$\int dr e^{-\alpha r} r = \frac{-r}{\alpha} e^{-\alpha r} + \frac{r}{\alpha} \int dr e^{-\alpha r} = \frac{-r}{\alpha} e^{-\alpha r} + \frac{-1}{\alpha^2} e^{-\alpha r} = -\left(\frac{r}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2}\right) e^{-\alpha r}$$

i otrzymujemy:

$$\begin{aligned} -\int_0^\infty dr_1 e^{-\alpha r_1} r_1^2 \left(\frac{r}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2}\right) e^{-\alpha r} \Big|_{r_1}^\infty &= \int_0^\infty dr_1 e^{-\alpha r_1} r_1^2 \left(\frac{r_1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2}\right) e^{-\alpha r_1} = \\ &= \frac{6}{\alpha(2\alpha)^4} + \frac{2}{\alpha^2(2\alpha)^3} = \frac{1}{\alpha^5} \left(\frac{3}{8} + \frac{1}{4}\right) = \frac{5}{8\alpha^5} \end{aligned}$$

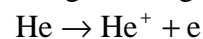
Po ich dodaniu otrzymujemy:

$$E^1 = \frac{e^2}{4} \alpha^6 \frac{5}{4\alpha^5} = \frac{5}{16} e^2 \alpha = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_B} = \frac{5}{8} Zj. a.$$

Dodając poprawkę do energii nie zaburzonego układu otrzymujemy całkowitą energię atomu helu w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń:

$$E = \left(-4 + \frac{5}{4}\right) j. a. = -\frac{11}{4} j. a.$$

Możemy teraz wyliczyć energię wiązania atomu helu. Zdefiniujemy ją jako różnicę jego energii i energii składników, na które się rozpadnie podczas jonizacji:



Energia wodoropodobnego jonu  $\text{He}^+$  wynosi

$$E_{\text{He}^+} = -\frac{Z^2}{2} j. a. = -2 j. a.$$

Za energię elektronu przyjmujemy najmniejszą energię elektronu swobodnego, jest ona równa 0.

$$W = E_{\text{He}} - E_{\text{He}^+} = \left(-\frac{11}{4} + 2\right) j. a. = -\frac{3}{4} j. a. = -0.75 j. a.$$



Tak zdefiniowana energia wiązania jest ujemna. Często jako energię wiązania przyjmujemy wartość  $W$  ze znakiem przeciwnym, co odpowiada energii potrzebnej do jonizacji układu. Przy takiej definicji układy stabilne posiadają dodatnie energie wiązania.

Po wykonaniu rachunku możemy sprawdzić, że poprawka uzyskana w rachunku zaburzeń nie jest wcale mała w porównaniu z energią układu nie zaburzonego. Przyjęty jako zaburzenie potencjał oddziaływania pomiędzy elektronami okazuje się stosunkowo silny. Wyniki rachunku zaburzeń nie są więc dokładne, chociaż odtwarzają znaczną część energii wiązania atomu helu (wartość eksperymentalna wynosi 0.9035 j.a.). W ramach ćwiczeń proponuję powtórzyć rachunek posługując się rachunkiem wariacyjnym. Przy stosunkowo prostym uogólnieniu funkcji próbnej powinniśmy uzyskać poprawę wyniku.

### **Podsumowanie XI.**

- Zwiększenie liczby cząstek w układzie dramatycznie powiększa liczbę stopni swobody, zatem liczbę argumentów funkcji falowej.
- Przy założeniu braku oddziaływania współrzędne poszczególnych cząstek dają się rozseparować, problem własny sprowadza się do rozwiązywania równań jednocząstkowych.
- W problemie dwóch cząstek oddziaływujących po przejściu do zmiennych opisujących ruch względny i ruch środka masy możemy je rozseparować w przypadku braku potencjału zewnętrznego.
- Jeżeli w układzie występują cząstki identyczne, funkcja falowa musi być symetryczna lub antysymetryczna względem przestawienia argumentów cząstek. Powoduje to podział cząstek na fermiony i bozony.
- Fermionami są cząstki o spinie połówkowym, bozonami cząstki o spinie całkowitym.
- Jeżeli hamiltonian układu nie zależy od spinu, zmienne przestrzenne i spinowe możemy rozseparować i osobno żądać symetrii lub antysymetrii części przestrzennej i spinowej funkcji falowej.
- W układzie dwóch cząstek symetryczną przestrzenną funkcję falową ma spinowy singlet, antysymetryczną spinowy tryplet.
- Wyliczyliśmy energię całkowitą stanu podstawowego atomu helu posługując się rachunkiem zaburzeń. Zdefiniowaliśmy i wyliczyliśmy energię wiązania atomu helu. Ponieważ poprawka rachunku zaburzeń nie jest mała w porównaniu z odległościami pomiędzy energiami układu nie zaburzonego, uzyskane wyniki mają charakter jedynie jakościowy.

## XII. Stany wzbudzone układu dwuelektronowego.

W poprzednim rozdziale zastosowaliśmy rachunek zaburzeń do obliczenia energii stanu podstawowego atomu helu. Moim celem było pokazanie jak funkcjonuje rachunek zaburzeń oraz dyskusja najprostszego układu dwuelektronowego. Do rozwiązywania problemu atomu helu przystąpiłem po stosunkowo długiej dyskusji dotyczącej układów cząstek nierozróżnialnych. Tymczasem w problemie stanu podstawowego nierozróżnialność cząstek nie objawiła się w sposób istotny.

Symetria funkcji falowej stanu podstawowego była naturalną konsekwencją rachunku zaburzeń (taką funkcję falową posiadał stan podstawowy układu nie zaburzonego). Tak naprawdę nierozróżnialność elektronów wchodzących w skład atomu helu zaczyna mieć poważne konsekwencje dopiero przy dyskusji stanów wzbudzonych. Problem ten przedyskutujemy ponownie traktując jako punkt wyjścia rachunek zaburzeń. Nie daje on wprawdzie ilościowo poprawnych wyników, ale nie będzie to miało większego znaczenia, ponieważ rachunków nie będziemy wykonywać do końca i ograniczymy się do dyskusji jakościowej. Ponieważ jednak w zamierzonej dyskusji bardzo istotną rolę odgrywać będą stany spinowe elektronów, zaczniemy od dokładniejszej analizy właśnie tych stanów.

### Operator spinu i jego funkcje własne. Macierze Pauliego.

W poprzednich rozdziałach poznaliśmy już pewne własności operatora spinu. Potrafimy przewidzieć jego wartości własne i znamy relacje komutacji pomiędzy operatorami składowych wektora spinu. Spróbujmy znaleźć jego postać i funkcje własne. Rachunek wykonamy dla elektronów, gdyż w tym momencie jest to dla nas najbardziej interesujące. Uogólnienie wyników na przypadek innych cząstek nie powinien sprawić trudności.

Wiemy już, że elektrony są fermionami o spinie równym  $s = \frac{1}{2} \hbar$  a operator jego rzutu na

dowolny kierunek posiada dwie wartości własne  $s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ . Musimy wybrać dla niego

sposób zapisu jego wektorów własnych czyli reprezentację. Ze względu na to, że możliwe są jedynie dwa stany spinowe, baza w przestrzeni utworzonej przez jego wektory własne musi być dwuelementowa. Przykładem takiej przestrzeni jest zbiór macierzy o jednej kolumnie i dwóch wierszach:

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

Iloczyn skalarny (niezbędny w przestrzeni Hilberta) definiujemy jako:

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \chi_1^\dagger \chi_2 = (\chi_1^T)^* \chi_2 = \begin{pmatrix} a_1^* & b_1^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = a_1^* a_2 + b_1^* b_2$$

Operatory w takiej reprezentacji będą stanowiły macierze kwadratowe 2\*2, przez które mnożymy funkcje stanu.

Najprostszą bazę w tak skonstruowanej przestrzeni Hilberta stanowią dwie macierze:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ i } \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Postaramy się tak skonstruować operator spinu, by te dwie macierze bazowe stanowiły wektory własne jego z-towej składowej. W celu pozbycia się współczynników operator spinu zapiszemy jako:

$$\hat{s} = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}.$$

Nowy operator  $\hat{\sigma}$  jest bezwymiarowy, jego wartości własne są równe  $\pm 1$  a działanie na element przestrzeni macierzy kolumnowych sprowadza się do pomnożenia jej przez odpowiadającą operatorowi macierz kwadratową, którą nazwiemy reprezentacją operatora.

$$\hat{\sigma}_i \chi_i^\pm = \pm \chi_i^\pm$$

Zgodnie własnościami operatora spinu i definicją operatora  $\hat{\sigma}$ , jego składowe powinny spełniać następujące relacje komutacji:

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\sigma_z$$

$$[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\sigma_y$$

$$[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\sigma_x.$$

Jednocześnie, ponieważ każda z jego składowych posiada dwie wartości własne  $\pm 1$ , ich kwadraty mogą mieć tylko jedną wartość własną równą 1. Zatem kwadrat operatora każdej ze składowych musi być operatorem jednostkowym, którego reprezentacja jest kwadratową macierzą jednostkową:

$$\sigma_i^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Zapiszmy ogólną postać operatora  $\hat{\sigma}_i$  jako:

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} a_i & b_i \\ c_i & d_i \end{pmatrix}.$$

Po podniesieniu do kwadratu:

$$\sigma_i^2 = \begin{pmatrix} a_i & b_i \\ c_i & d_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_i & b_i \\ c_i & d_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_i^2 + b_i c_i & a_i b_i + b_i d_i \\ c_i a_i + d_i c_i = 0 & b_i c_i + d_i^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Mamy więc następujące ograniczenia na elementy macierzy operatorów:

$$a_i^2 + b_i c_i = 1$$

$$d_i^2 + b_i c_i = 1$$

$$a_i b_i + b_i d_i = 0$$

$$c_i a_i + d_i c_i = 0.$$

Z dwóch pierwszych równań wynika, że

$$a_i^2 = d_i^2$$

czyli

$$a_i = \pm d_i.$$

W pierwszym przypadku z dwóch pozostałych równań wynika:

$$b_i = c_i = 0$$

i dalej

$$a_i = d_i = \pm 1$$

Uzyskana macierz, jest więc (z dokładnością do znaku) macierzą jednostkową. Nie jej poszukujemy.

Pozostaje więc warunek drugi:

$$d_i = -a_i.$$

Wstawmy go do ogólnej postaci operatora i zażądajmy, by wybrane przez nas wektory bazowe:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ i } \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

były wektorami własnymi operatora  $\hat{\sigma}_z$  przynależnymi do wartości własnych  $+1$  i  $-1$ , odpowiednio:

$$\hat{\sigma}_z \chi_+ = \begin{pmatrix} a_z & b_z \\ c_z & -a_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_z \\ c_z \end{pmatrix} = \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

oraz

$$\hat{\sigma}_z \chi_- = \begin{pmatrix} a_z & b_z \\ c_z & -a_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_z \\ -a_z \end{pmatrix} = -\chi_- = -\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Otrzymujemy stąd:

$$a_z = 1, \quad b_z = 0, \quad c_z = 0.$$

Ostatecznie:

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Mamy więc wyliczoną reprezentację operatora z-towej składowej spinu. Poszukajmy pozostałych składowych. W tym celu wyprowadzimy dodatkową własność składowych operatora spinu.

$$\begin{aligned} 2i(\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x) &= \sigma_x [\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z] + [\sigma_z \sigma_x - \sigma_x \sigma_z] \sigma_x = \\ &= \sigma_x \sigma_z \sigma_x - \sigma_x^2 \sigma_z + \sigma_z \sigma_x^2 - \sigma_x \sigma_z \sigma_x = \sigma_z - \sigma_z = 0 \end{aligned}$$

Tak więc tzw. antykomutator składowych operatora  $\hat{\sigma}$  jest równy zero:

$$(\sigma_x, \sigma_y) = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0.$$

Korzystając z tej własności możemy uzyskać dodatkowe warunki.

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} \hat{\sigma}_z + \hat{\sigma}_z \hat{\sigma} &= \begin{pmatrix} a & b \\ c & -a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & -a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & -b \\ c & a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ -c & -a \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 2a & 0 \\ 0 & -2a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

skąd dla operatorów  $\hat{\sigma}_x$  i  $\hat{\sigma}_y$  uzyskujemy:

$$a_x = a_y = 0.$$

Dzięki temu korzystając z pierwszego na elementy macierzy związku uzyskujemy  $c_i = \frac{1}{b_i}$ .

Po dodaniu komutatora dwóch składowych do ich antykomutatora uzyskujemy dalszy związek:

$$[\sigma_x, \sigma_y] + (\sigma_x, \sigma_y) = 2\sigma_x \sigma_y = 2i\sigma_z$$

czyli:

$$\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z$$

Podobnie:

$$\sigma_y \sigma_z = i\sigma_x$$

$$\sigma_z \sigma_x = i\sigma_y$$

Korzystając z ostatniego związku otrzymujemy dodatkowe warunki na elementy macierzy operatorów rzutu spinu:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & b_x \\ \frac{1}{b_x} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & b_x \\ -\frac{1}{b_x} & 0 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} 0 & b_y \\ \frac{1}{b_y} & 0 \end{pmatrix},$$

skąd wynika

$$b_x = ib_y$$

Ostatni warunek uzyskujemy z własności hermitowskości operatorów:

$$\begin{pmatrix} 0 & b_x \\ \frac{1}{b_x} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{b_x^*} \\ b_x^* & 0 \end{pmatrix},$$

który daje:

$$b_x = \frac{1}{b_x^*} \Rightarrow |b_x|^2 = 1$$

Podobnie:

$$|b_y|^2 = 1$$

Uzyskane warunki nie wyznaczają jednoznacznie elementów macierzy  $\hat{\sigma}_x$  i  $\hat{\sigma}_y$ .

Pozostawiona niejednoznaczność wynika z możliwości różnego skierowania układu osi x i y.

Dla operatora  $\hat{\sigma}_x$  wybierzmy:

$$b_x = 1.$$

Wówczas zgodnie z uzyskanymi warunkami:

$$b_y = -i.$$

W rezultacie uzyskujemy macierze:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Operatory macierzowe  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$  i  $\hat{\sigma}_z$  działają w przestrzeni rozpiętej na 2-elementowej bazie i spełniają relacje komutacji wymagane dla krętu.

Przy ich pomocy tworzymy operator spinu:

$$\hat{s} = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}.$$

Trzy macierze reprezentujące operatory składowych spinu  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$  i  $\hat{\sigma}_z$  noszą nazwę macierzy Pauliego. Znamy wartości własne tych operatorów, znamy również wektory własne operatora  $\hat{\sigma}_z$ . W ramach ćwiczeń proponuję policzyć wektory własne pozostałych dwóch operatorów  $\hat{\sigma}_x$  i  $\hat{\sigma}_y$ .

### **Funkcja falowa elektronu z uwzględnieniem spinu.**

Posługując się przygotowaną powyżej reprezentacją spinową, możemy połączyć ją z reprezentacją położeniową i zapisać funkcję falową elektronu uwzględniając obie zależności.

Tym razem przestrzeń Hilberta stanów reprezentowana będzie przez dwuwierszowe jednokolumnowe macierze, których elementy będą zależne od położenia elektronu:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}.$$

Iloczyn skalarny będzie miał postać:

$$\langle \Psi^1 | \Psi^2 \rangle = \int d^3r \psi_+^{1*}(\vec{r}) \psi_+^2(\vec{r}) + \int d^3r \psi_-^{1*}(\vec{r}) \psi_-^2(\vec{r})$$

Oczywiście w przypadku braku zależności spinowej w hamiltonianie spin i energia mogą być jednocześnie określone, a zmienne przestrzenne i spinowe są separowalne. Stany własne hamiltonianu są zdegenerowane, i każdej energii przypisujemy dwie funkcje własne:

$$\Psi_+ = \psi(\vec{r})\chi_+ = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \\ 0 \end{pmatrix}$$

i

$$\Psi_- = \psi(\vec{r})\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi(\vec{r}) \end{pmatrix}.$$

Funkcje własne atomu wodoru z uwzględnieniem spinu możemy zapisać jako:

$$\Psi_k = \psi_{nlm}(\vec{r})\chi_s(s),$$

gdzie jednym symbolem k oznaczyliśmy zbiór liczb kwantowych (n,l,m,s).

### **Funkcja falowa układu dwóch elektronów.**

Dzięki separowalności zmiennych przestrzennych i spinowych funkcję falową dwóch elektronów możemy zapisać w postaci:

$$\Psi_{kk'}(1,2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2).$$

W przypadku dwuelektronowego układu takiego jak atom helu, którego hamiltonian rozdzielimy na część nie zaburzona i operator zaburzenia

$$H = H^0 + H',$$

gdzie hamiltonian nie zaburzony

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = H_1(\vec{r}_1) + H_1(\vec{r}_2)$$

jest sumą dwóch hamiltonianów dla jonów wodoropodobnych, stany własne operatora nie zaburzonego opisywane są iloczynami funkcji własnych jonu wodoropodobnego:

$$\Psi_{kk'}(1,2) = \Psi_k(1)\Psi_{k'}(2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\chi_s(s_1)\psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2)\chi_{s'}(s_2).$$

Rozdzielamy je na część przestrzenną i spinową. Część przestrzenna

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\psi_{n'l'm'}(\vec{r}_2)$$

i spinowa

$$\chi(s_1, s_2) = \chi_1(s_1)\chi_2(s_2)$$

mogą być rozważane oddzielnie i oddzielnie symetryzowane w celu uzyskania antysymetrii pełnej funkcji falowej względem zamiany nierozróżnialnych cząstek.

Z iloczynów funkcji spinowych dla obu elektronu możemy utworzyć tylko jedną niezależną antysymetryczną funkcję:

$$\chi^A(s_1, s_2) = \chi_+(s_1)\chi_-(s_2) - \chi_-(s_1)\chi_+(s_2)$$

Natomiast można utworzyć aż trzy niezależne symetryczne funkcje:

$$\chi^S(s_1, s_2) = \begin{cases} \chi_+(s_1)\chi_+(s_2) \\ \chi_-(s_1)\chi_-(s_2) \\ \chi_+(s_1)\chi_-(s_2) + \chi_-(s_1)\chi_+(s_2) \end{cases}$$

Tak więc uwzględniając spin każdy stan, którego część przestrzenna jest symetryczna będzie musiał mieć antysymetryczną (jedyną możliwą) funkcję spinową, będzie nie zdegenerowany ze względu na spin, czyli stanem singletowym. Taki stan atomu helu nazywamy parahelem. Każdy stan, którego część przestrzenna funkcji falowej jest antysymetryczna, może mieć trzy różne stany spinowe (tryplet). Trypletowy stan atomu helu nazywamy ortohelem. Na poprzednim wykładzie wyliczyliśmy energię stanu podstawowego atomu helu. Z iloczynów dwóch funkcji stanu podstawowego jonu wodoropodobnego można utworzyć jedynie symetryczną funkcję przestrzenną.

Stan podstawowy atomu helu musi mieć więc antysymetryczną spinową funkcję falową, jest więc stanem singletowym, czyli stanem parahelu.

### Stany wzbudzone atomu helu. Oddziaływanie wymienne.

Dla najniższego stanu wzbudzonego atomu helu jako funkcje nie zaburzone przyjmujemy funkcję stanu 1s dla jednego elektronu, natomiast wybór funkcji falowej dla drugiego elektronu nie jest oczywisty, ponieważ mamy do dyspozycji aż cztery stany o głównej liczbie kwantowej  $n=2$ , mianowicie stan 2s i trzy stany 2p z różnymi liczbami magnetycznymi. Tak naprawdę powinniśmy postępować zgodnie z zasadami rachunku zaburzeń dla widma zdegenerowanego i funkcji falowej poszukiwać jako kombinacji liniowej tych czterech zdegenerowanych stanów. Jednakże ze względu na symetrię zaburzenia jakim jest oddziaływanie pomiędzy elektronami okazałoby się to niepotrzebną komplikacją rachunkowa. Nie wnikając w uzasadnienie dla najniższego poziomu wzbudzonego przyjmujemy funkcję falową 2s. Z iloczynów tak przyjętych funkcji falowych obu elektronów możemy skonstruować zarówno symetryczną jak i antysymetryczną względem zamiany cząstek część przestrzenną funkcji falowej:

$$\Psi^S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1))$$

oraz

$$\Psi^A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1))$$

Współczynnik przed funkcjami zapewnia ich unormowanie.

Zauważmy, że obie funkcje falowe są funkcjami własnymi hamiltonianu nie zaburzonego:

$$H^0\Psi^{S,A}(r_1, r_2) = (H_1(\vec{r}_1) + H_1(\vec{r}_2))\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) \pm \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)) =$$

$$(E_{1s} + E_{2s})\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) \pm \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)).$$

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawka do energii jest wartością oczekiwaną operatora zaburzenia:

$$\langle \Psi^{S,A} | H' | \Psi^{S,A} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 |\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) \pm \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} =$$

$$= \int d^3r_1 d^3r_2 (|\varphi_{1s}(r_1)|^2 |\varphi_{2s}(r_2)|^2 \pm \varphi_{1s}^*(r_1)\varphi_{2s}(r_1)\varphi_{2s}^*(r_2)\varphi_{1s}(r_2)) \frac{e^2}{r_{12}}$$

To wyrażenie rozdzielamy na dwie osobne całki. Pierwsza z nich

$$Q = \int d^3r_1 d^3r_2 |\varphi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_{2s}(r_2)|^2$$

stanowi energię oddziaływania kulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami o gęstościach zadanych kwadratem modułu funkcji falowej. Druga całka

$$A = \pm \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1s}^*(r_1)\varphi_{2s}(r_1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{2s}^*(r_2)\varphi_{1s}(r_2)$$

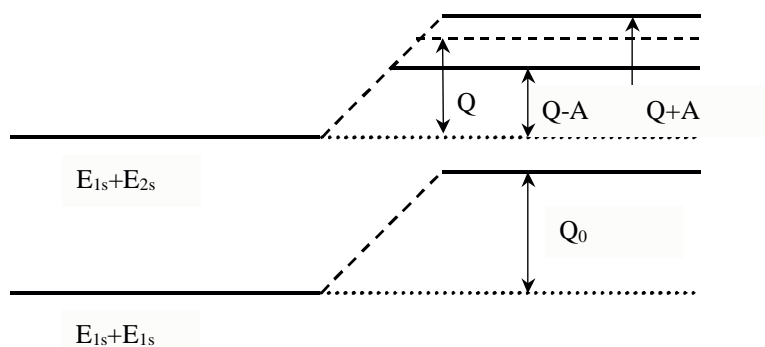
ma istotnie różną postać. Zamienione są w niej miejscami dwie funkcje falowe. Nosi ona nazwę energii wymiennej. Nie ma ona swojego odpowiednika w fizyce klasycznej, również nie pojawia się w przypadku gdy mamy do czynienia z dwoma różnymi cząstkami. Jej pojawienie się jest wynikiem nierozróżnialności cząstek tworzących układ.

Zauważmy, że w stanie podstawowym, który dla nie oddziaływujących cząstek został utworzony z iloczynu funkcji 1s dla obu elektronów całka wymiany nie występowała. Funkcja falowa była z natury symetryczna względem przestawienia cząstek i dalsza jej

symetryzacja nie była konieczna. Nie można też było utworzyć z nich funkcji antysymetrycznej.

W stanie, w którym funkcja falowa cząstek nie oddziaływujących jest utworzona z funkcji falowych różnych dla obu elektronów, mogliśmy utworzyć symetryczną funkcję przestrzenną, która po uzupełnieniu antysymetryczną funkcją spinową daje stan singletowy, oraz przestrzenną funkcję antysymetryczną dającą po włączeniu spinów stan trypletowy. Dla stanów wzbudzonych nie będziemy wykonywać rachunków, ograniczę się do jakościowej analizy przesunięć poziomów.

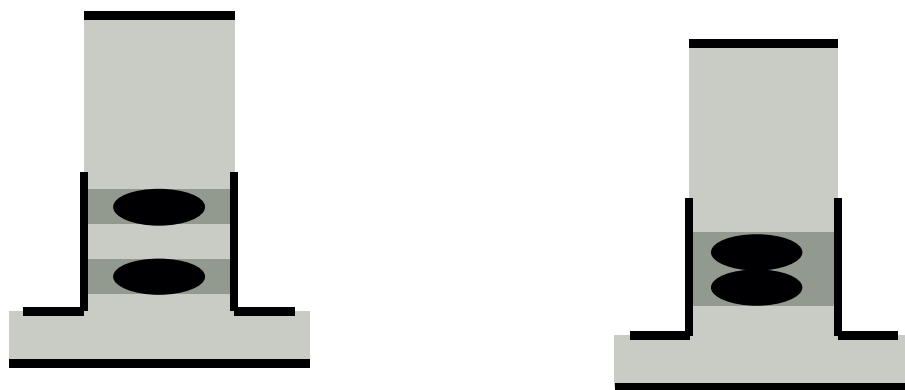
Całka kulombowska występująca we wszystkich diskutowanych stanach jest zawsze dodatnia. Oddziaływanie kulombowskie przesuwa poziomy energetyczne do góry. Całka wymiany jest dodatnia w stanach symetrycznych przestrzennie (trypletowych), natomiast równa co do wartości, lecz ujemna w stanie o antysymetrycznej funkcji przestrzennej (singletowym). Bezwzględna wartość całki wymiany jest mniejsza niż wartość całki kulombowskiej, zatem wzbudzony stan singletowy jest również przesunięty przez oddziaływanie pomiędzy cząstkami do góry, lecz znacznie mniej niż trypletowy. Schematycznie układ poziomów przedstawia rysunek:



### Stany dwuelektronowe w kropkach kwantowych – dwuelektronowe sztuczne atomy.

Atom helu jest najprostszym naturalnym układem dwuelektronowym. W ostatnich latach ogromny postęp technologiczny doprowadził do możliwości budowy nanostruktur, w których możemy obserwować efekty kwantowe, są to tzw. kropki kwantowe, lub inaczej sztuczne atomy. Oczywiście można uzyskać sztuczny odpowiednik atomu helu. Dwuelektronowe sztuczne molekuly były tematem jednej z moich prac. Przedstawię w skrócie najciekawsze wyniki tej pracy.

S.Bednarek, T.Chwiej, J.Adamowski, B.Szafran, “Artificial molecules in coupled and single quantum dots” Phys. Rev. B67 (2003) 205316





W pracy tej dyskutowany był problem dwóch elektronów w podwójnej i pojedynczej kropce kwantowej. Oba układy przedstawione są na rysunku powyżej. Potencjał uwięzienia w kierunku pionowym stanowi prostokątna studnia kwantowa uzyskana w półprzewodniku o niższej położonym paśmie przewodnictwa. W dyskutowanych przypadkach materiałem studni był GaAs, a materiałem barierowym GaAlAs (5% Al). W kierunku poprzecznym potencjał uwięzienia ma naturę potencjału elektrostatycznego, uzyskany jest dzięki napięciom przyłączonym pomiędzy elektrody i w dobrym przybliżeniu ma kształt paraboliczny. Jeżeli uwięzienie boczne jest znacznie silniejsze od uwięzienia w kierunku podłużnym, możemy zredukować problem do jednego wymiaru. Zakładamy, że ruch poprzeczny daje się odseparować od ruchu podłużnego i dla ruchu poprzecznego elektrony znajdują się zawsze w stanie podstawowym z gaussowską funkcją falową:

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2l^2}}.$$

Po scałkowaniu po współrzędnych poprzecznych problem staje się jednowymiarowy, obie cząstki poruszają się w kierunku podłużnym i oddziałują pomiędzy sobą poprzez efektywnie jednowymiarowy potencjał dany funkcją:

$$U(z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{2l} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \text{erfc}\left(\frac{\sqrt{2}z}{l}\right)$$

Wyprowadzenie tego potencjału można znaleźć w innej stosunkowo niedawno opublikowanej pracy:

S.Bednarek, B.Szafran, T.Chwiej, J.Adamowski

“Effective interaction for charge carriers confined in quasi-one-dimensional nanostructures”  
Phys. Rev. B **68** (2003) 45328

Po redukcji wymiarów przestrzeni hamiltonian układu dwóch cząstek ma postać:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + V(z_1) + V(z_2) + U(z_1 - z_2)$$

Jeżeli studnia potencjału w kierunku z jest symetryczna i początek układu wybierzemy w jej środku geometrycznym, potencjał dany jest funkcją parzystą  $V(x_i)=V(-x_i)$  i w rezultacie hamiltonian układu jest parzysty względem zamiany znaku położenia obu cząstek

$$H(z_1, z_2) = H(-z_1, -z_2).$$

W rezultacie składowe przestrzenne funkcji falowych układu dwóch cząstek uwięzionych w kropce kwantowej mają określoną symetrię względem dwóch operacji. Są nimi: zamiana położenia (permutacja) obu cząstek i zmiana znaku argumentów funkcji falowej (parzystość):

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(-x_1, -x_2)$$

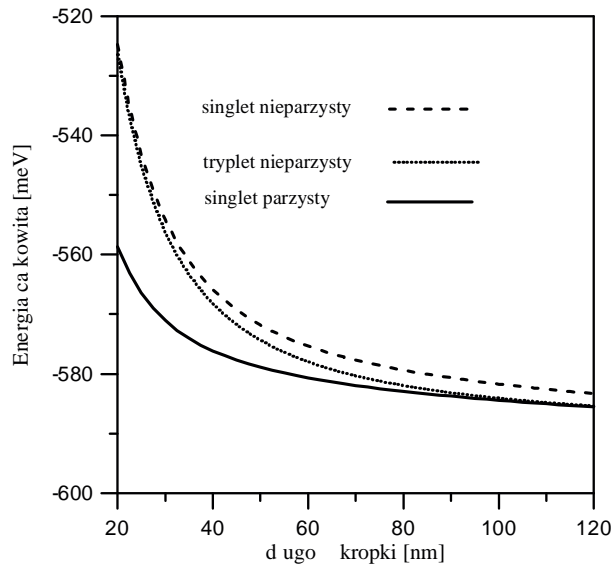
$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1)$$

Symetrycznym względem przestawienia cząstek przestrzennym funkcjom falowym muszą odpowiadać antysymetryczne funkcje spinowe odpowiadające spinowym stanom singletowym i odwrotnie. Przestrzenne funkcje falowe symetryczne względem przestawienia cząstek odpowiadają spinowym stanom singletowym a antysymetryczne stanom trypletowym. Wszystkie poziomy energetyczne układu dwucząstkowego możemy sklasyfikować zgodnie z tymi symetriasami i podzielić je na cztery grupy:

$$1. \text{ stany singletowe parzyste } \psi_{sp}(x_1, x_2) = \psi_{sp}(x_2, x_1), \psi_{sp}(x_1, x_2) = \psi_{sp}(-x_1, -x_2)$$

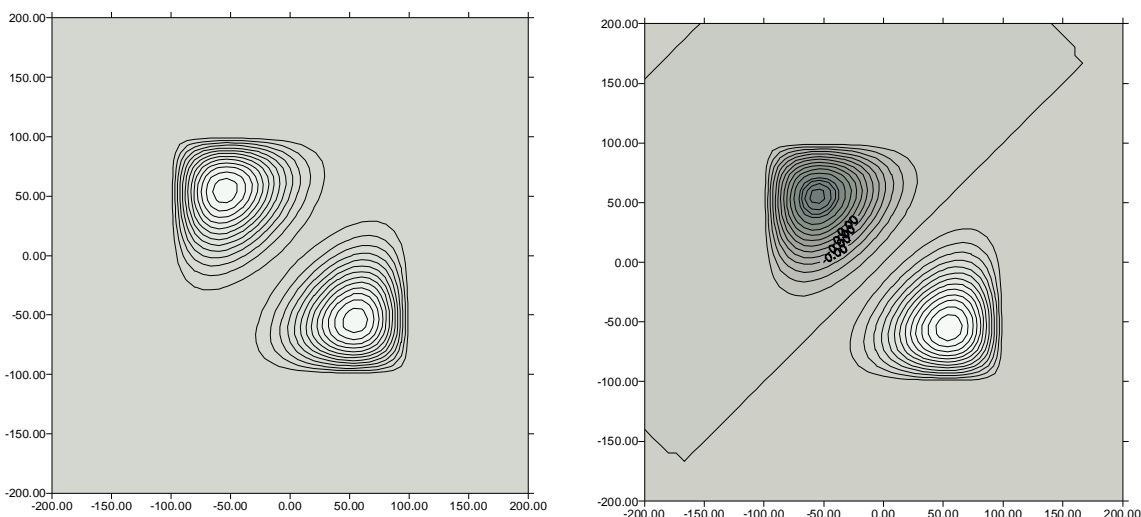
2. stany trypletowe parzyste  $\psi_{st}(x_1, x_2) = -\psi_{st}(x_2, x_1)$ ,  $\psi_{st}(x_1, x_2) = \psi_{st}(-x_1, -x_2)$
3. stany singletowe nieparzyste  $\psi_{sn}(x_1, x_2) = \psi_{sn}(x_2, x_1)$ ,  $\psi_{sn}(x_1, x_2) = -\psi_{sn}(-x_1, -x_2)$
4. stany trypletowe nieparzyste  $\psi_{tn}(x_1, x_2) = -\psi_{tn}(x_2, x_1)$ ,  $\psi_{tn}(x_1, x_2) = -\psi_{tn}(-x_1, -x_2)$

Stan podstawowy układu niezależnie od rozmiarów kropki oraz przebiegu potencjałów uwięzienia i oddziaływania jest singletowym stanem parzystym. Pierwszym stanem wzbudzonym jest stan trypletowy nieparzysty a kolejnym stan singletowy nieparzysty. Przebieg położenia trzech najniższych poziomów energetycznych w funkcji rozmiarów kropki przedstawiony jest na rysunku poniżej.



Interesującym zjawiskiem jest degeneracja stanów singletowych i trypletowych pojawiająca się w dwóch skrajnych granicach dużych i małych rozmiarów kropki. W granicy dużych rozmiarów kropki energia nieparzystego stanu trypletowego staje się zdegenerowana z energią parzystego stanu singletowego. W granicy małych rozmiarów energia nieparzystego stanu trypletowego zbliża się do energii nieparzystego stanu singletowego.

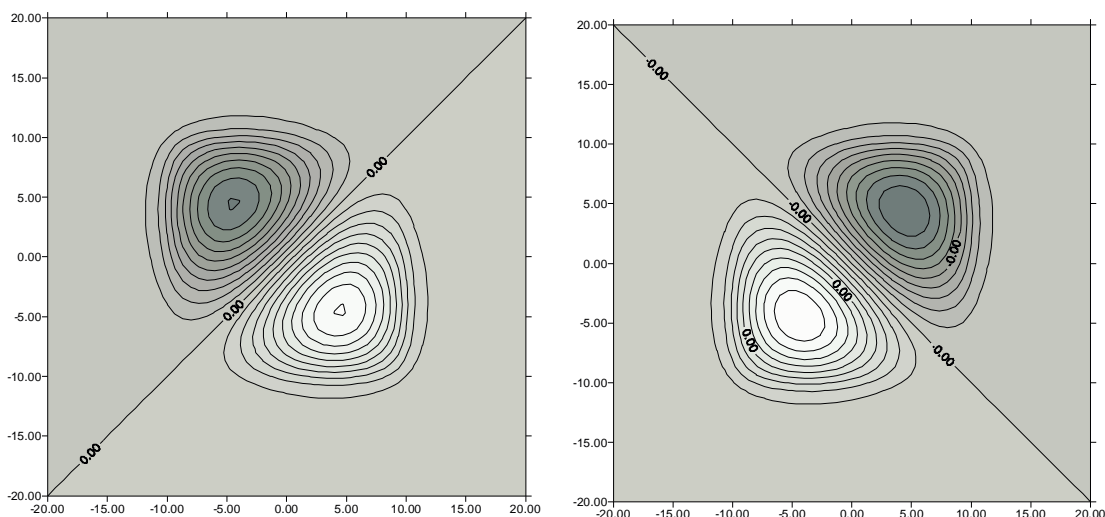
Efekt ten możemy prześledzić na rysunku, na którym przedstawione są funkcje falowe dwucząstkowego układu w funkcji położenia obu cząstek  $x_1$  i  $x_2$  dla stanu singletowego trypletowego dla długości kropki 400nm. Przy takiej wielkości kropki każdy z elektronów znajduje się w innym jej obszarze. Pierwsze maksimum (minimum) funkcji falowej występuje dla pierwszego elektronu zlokalizowanego w odległości  $x_1 \sim 50\text{nm}$  od centrum kropki, a drugiego elektronu dla  $x_2 \sim -50\text{nm}$ . Dla drugiego ekstremum funkcji falowej położenia elektronów są odwrócone. Oba elektrony zachowują się jak



pojedyncze cząstki zlokalizowane w różnych miejscach w przestrzeni. W rezultacie rozkłady gęstości elektronowych w obu stanach – singletowym i trypletowym są jednakowe, różnica objawia się jedynie w zmianie znaku funkcji falowej w stanie trypletowym.

Równie interesujący, chociaż posiadający inną przyczynę jest fakt degeneracji poziomów singletowych i trypletowych dla małych rozmiarów kropki. Nieparzysty trypletowy poziom energetyczny w obszarze małych promieni kropek staje się zdegenerowany z nieparzystym stanem singletowym.

Przyczyny tej degeneracji możemy przeanalizować przy pomocy następnego rysunku na którym przedstawione są funkcje falowe nieparzystego stanu trypletowego i nieparzystego singletowego dla kropki o długości 40nm.



Funkcje falowe odpowiednich poziomów energetycznych pokryją się nawzajem, jeżeli rysunki obrócimy o 90 stopni, lub zamienimy znak jednego argumentu, np.  $X_2 \rightarrow -X_2$ .

## Podsumowanie XII.

- Zaproponowaliśmy reprezentację dla spinu elektronu. Funkcje stanu stanowią macierze 2x1. Operatorom odpowiadają macierze 2x2. Znaleźliśmy reprezentacje operatorów składowych spinów spełniające wymagane reguły komutacyjne.
- Macierze, przy pomocy których konstruujemy operator spinu noszą nazwę macierzy Pauliego.
- Pełną funkcję falową dla elektronu zapisujemy w reprezentacji kombinowanej – macierzowo położeniowej.
- Przedyskutowaliśmy stany atomu helu. Funkcję falową skonstruowaliśmy z funkcji 1s jednego elektronu i 2s dla drugiego. Z iloczynu różniących się funkcji można utworzyć funkcję symetryczną i antysymetryczną względem permutacji obu elektronów.
- Symetrycznej przestrzennej funkcji falowej odpowiadać musi antysymetryczna część spinowa (singlet), antysymetrycznej przestrzennej symetryczna spinowa (tryplet).
- Na skutek symetryzacji funkcji falowej pojawił się wkład do energii, który nazywamy oddziaływaniem wymiennym. Przesuwa ono stany singletowe do góry, a trypletowe w dół.
- Stany dwuelektronowe można badać również w tzw. kropkach kwantowych, czyli sztucznych atomach. Przedyskutowaliśmy występujący w dwuelektronowej kropce kwantowej problem degeneracji singlet – tryplet w granicach małych i dużych rozmiarów kropki.

### XIII.

#### Układy złożone z wielu elektronów. Metoda pola samouzgodnionego.

Problem własny atomu helu rozwiązaliśmy metodą rachunku zaburzeń tylko ze względów dydaktycznych. Był to przykład na którym mogliśmy przedyskutować pewne ogólne własności układów złożonych z kilku cząstek, np. konsekwencje ich nierozróżnialności. Problem dwuelektronowy można rozwiązać metodami numerycznymi z dowolną dokładnością nie uciekając się do rachunku zaburzeń, który w tym przypadku nie jest wystarczająco dokładny.

W przypadku gdy układ złożony jest z większej niż dwa liczby elektronów, rachunek dokładny nie jest możliwy. Stosujemy metody przybliżone, których ideę chciałbym przedstawić.

Hamiltonian układu wieloelektronowego jest sumą hamiltonianów cząstek swobodnych i potencjałów oddziaływania pomiędzy nimi:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i/1}^N H_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j).$$

Zauważmy, że druga suma nie zawiera jednakowych wskaźników cząstek  $i \neq j$ , co jest wynikiem faktu, że elektron nie oddziałuje z samym sobą. Czynnikiem  $\frac{1}{2}$  przed sumą wynika z kolei z dwukrotnego występowania w sumie składników o takim samym układzie wskaźników  $i, j$ .

#### Samouzgodniona metoda Hartree.

Z funkcji własnych hamiltonianu jednoelektronowego możemy utworzyć funkcję własną układu cząstek nie oddziałujących:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_N(\vec{r}_N)$$

Przy jej pomocy możemy wyliczyć wartość oczekiwaną pełnego hamiltonianu. Wynikiem będzie energia układu liczona w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Pamiętając, że funkcje jednoelektronowe są unormowane oraz, że operatory działają wyłącznie na funkcje zależne od argumentów operatora uzyskujemy:

$$E = \sum_{i/1}^N \langle \varphi_i | H_1(\vec{r}_i) | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N \langle \varphi_i \varphi_j | V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

Na to samo wyrażenie możemy spojrzeć również z punktu widzenia rachunku wariacyjnego. Zauważmy, że wartość oczekiwana pełnego hamiltonianu stanowi wariacyjne oszacowanie energii stanu podstawowego układu z funkcją próbną zaproponowaną w postaci iloczynu funkcji jednocząstkowych. Z punktu widzenia rachunku wariacyjnego brak odpowiedniej symetrii (nie symetryzowaliśmy iloczynu) nie stanowi błędu w sztuce. Funkcja próbna nie posiadająca odpowiedniej symetrii nie jest optymalna, lecz pomimo to daje zawsze oszacowanie energii stanu podstawowego od góry. Potraktujmy zatem problem wariacyjnie i spróbujmy zoptymalizować funkcję próbną. Załadajmy znikania wariacji wartości oczekiwanej względem funkcji jednoelektronowej. Pamiętajmy jednak, że zmienione funkcje przestaną być funkcjami własnymi układu cząstek nie oddziałujących. Oczywiście jest to bez znaczenia, ponieważ oddziaływanie pomiędzy elektronami stanowi faktycznie zbyt duże zaburzenie, by rachunek zaburzeń dawał wystarczająco dobre wyniki. Zapiszmy wartość oczekiwaną energii w jawnie całkowej postaci

$$E = \sum_{i/1}^N \int d^3r_i \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3r_i d^3r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

Policzmy jej wariację

$$\delta E = \sum_{i/1}^N \int d^3 r_i \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3 r_i d^3 r_j \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

Przegrupowujemy wyrazy wyciągając wariację funkcji przed nawias:

$$\sum_{i/1}^N \int d^3 r_i \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \left[ H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i/1}^N \int d^3 r_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) \right]$$

Suma w nawiasie jest już sumą pojedynczą wyłącznie po j, gdyż suma po i znajduje się na początku wyrażenia. Jednocześnie zniknął czynnik  $\frac{1}{2}$  ze względu na symetrię względem

zamiany wskaźników i, j w poprzednim wyrażeniu. Wariacja  $\delta \varphi_i^*(\vec{r}_i)$  nie jest całkowicie dowolna, musimy pilnować unormowania funkcji, co sprowadza się do warunku

$$\int d^3 r_i \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) = 0.$$

Dla jego uwzględnienia stosujemy metodę czynników nieoznaczonych Lagrange'a i uzyskujemy układ N równań:

$$H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i/1}^N \int d^3 r_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i).$$

Są to jednocząstkowe równania własne operatora

$$\tilde{H}_1(\vec{r}_i) = H_1(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i/1}^N \int d^3 r_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j),$$

a ich wartości własne  $\varepsilon_i$  interpretujemy jako energie jednoelektronowe.

Zauważmy, że nowy operator jednoelektronowy różni się od operatora swobodnego elektronu (pierwszy składnik sumy) o potencjał pochodzący od oddziaływania i-tego elektronu z wszystkimi pozostałymi elektronami, których rozkład gęstości wyraża się sumą kwadratów modułów funkcji jednoelektronowych  $\varphi_j^*(\vec{r}_j)$ :

$$\tilde{V}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i/1}^N \int d^3 r_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

Równanie własne dla każdego elektronu ma taką samą postać, jednakże potencjał jest nieco inny ze względu na wyłączenie z sumy samooddziaływania ( $j \neq i$ ).

Podsumujmy uzyskany wynik. Jeżeli założymy n-elektronową funkcję falową w postaci iloczynu N funkcji jednoelektronowych, wówczas najlepsze oszacowanie wariacyjne energii stanu podstawowego uzyskamy, jeżeli funkcje te spełniają równanie własne tzw. efektywnego hamiltonianu jednoelektronowego, w którym uwzględniamy potencjał pochodzący od rozkładu gęstości ładunku pozostałych elektronów. Problem rozwiązujemy metodą tzw. samouzgodnienia. Zakładamy dowolne początkowe jednoelektronowe funkcje falowe, np. funkcje falowe przy zaniedbanym oddziaływaniu pomiędzy elektronami, następnie wyliczamy potencjał pochodzący od wynikającego z funkcji falowych rozkładu ładunku, potencjał ten wstawiamy do hamiltonianu jednoelektronowego i rozwiązujemy równanie własne. Wydobywamy z niego jednoelektronowe funkcje własne, stanowiące zazwyczaj lepsze przybliżenie i powtarzamy całą procedurę od nowa. Po kilku do kilkudziesięciu iteracjach uzyskujemy zbieżność. Osiągnięcie jej rozpoznajemy po zniknięciu różnic energii jednoelektronowych w kolejnych iteracjach.

Wspominając o energiach jednoelektronowych należy od razu w celu uniknięcia nieporozumień zauważyć, że energia całkowita układu nie jest sumą energii jednoelektronowych. Załóżmy, że wykonaliśmy rachunki zgodnie z podaną procedurą i doszliśmy do samouzgodnienia. Dysponujemy więc ostateczną samouzgodnioną funkcją

falową. Energia całkowita układu liczona jako wartość oczekiwana całkowitego hamiltonianu w stanie opisywanym uzyskaną wieloelektronową funkcją falowa jest równa:

$$E = \sum_{i/1}^N \int d^3 r_i \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

Ponieważ energie jednocząstkowe dane są wyrażeniami:

$$\varepsilon_i = \int d^3 r_i \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

ich suma po wszystkich cząstkach

$$\sum_{i/1}^N \varepsilon_i = \sum_{i/1}^N \int d^3 r_i \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_1(\vec{r}_i) \varphi_i(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

nie zawiera czynnika  $\frac{1}{2}$  w części oddziaływania pomiędzy elektronami. Zatem zawiera

dwukrotnie za dużą energię oddziaływania. W celu uzyskania poprawnego wyniku należy ten nadmiar odjąć. Ostatecznie

$$E = \sum_{i/1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N \int d^3 r_i d^3 r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j)$$

Przedstawiona powyżej metoda rozwiązywania problemu własnego hamiltonianu układu wielu elektronów nosi nazwę metody Hartree. Nie można jednak oczekiwać, że metoda ta jest dobrym przybliżeniem rzeczywistości.

W funkcji falowej (próbnej) nie uwzględniliśmy symetrii względem zamiany cząstek. Nie możemy więc oczekiwać dobrych wyników dla układów cząstek nierozróżnialnych. Dla nich powinniśmy skonstruować funkcję próbną posiadającą żądane symetrie. Wynik powinien być wariacyjnie lepszy.

Inna wada metody Hartree polega na tym, że równanie własne dla każdego elektronu jest nieco inne (inny potencjał samouzgodniony) i ortogonalność jednoelektronowych funkcji, z których skonstruowaliśmy funkcję wieloelektronową nie jest zapewniona automatycznie.

Wad tych nie zawiera metoda opisana poniżej.

### Metoda Hartree - Focka.

W celu utworzenia antysymetrycznej funkcji falowej musimy posłużyć się jednoelektronowymi funkcjami falowymi z uwzględnieniem spinu. Jednoelektronowe funkcje falowe z uwzględnieniem spinu zapiszmy jako iloczyn części przestrzennej i spinowej

$$\varphi_i(j) = \psi_i(\vec{r}_j) \chi_i(s_j)$$

gdzie wskaźnik  $i$  oznaczający numer funkcji oraz  $j$  oznaczający numer cząstki przebiegają wartości od 1 do  $N$ .

Funkcję falową antysymetryczną ze względu na zamianę dowolnej pary cząstek możemy utworzyć z funkcji jednoelektronowych zapisując ją w postaci tzw. wyznacznika Slatera, którego wiersze zawierają funkcje tego samego stanu, a kolumny funkcje o tych samych argumentach:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

W przypadku układu dwóch cząstek



$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1))$$

otrzymujemy funkcję identyczną z utworzoną przez nas antysymetryczną funkcją falową atomu helu.

Zauważmy, że wszystkie funkcje  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  muszą być różne, czyli odpowiadać innemu stanowi własnemu operatora jednoelektronowego. W przeciwnym razie cała antysymetryczna funkcja falowa będzie się zerowała. Własność ta nosi nazwę "zakazu Pauliego", który w języku stanów jednoelektronowych uniemożliwia przyjęcie przez dwie cząstki w układzie tego samego stanu.

Zapiszmy utworzoną przy pomocy wyznacznika funkcję w uproszczonej postaci:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]$$

i wyliczmy wartość oczekiwaną hamiltonianu w tym stanie

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \int d\tau \text{Det}[\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_N^*(N)] \hat{H} \text{Det}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]$$

W powyższym wyrażeniu całka po  $d\tau$  oznacza całkowanie po zmiennych przestrzennych i sumowanie po zmiennych spinowych wszystkich cząstek.

Wyznacznik jest sumą (z dokładnością do znaku)  $N!$  różnych permutacji iloczynów funkcji jednoelektronowych. Jeżeli rozwiniemy wyznacznik występujący po lewej stronie hamiltonianu i wyrazimy energię w postaci sumy  $N!$  składników okaże się, że wszystkie składniki sumy są jednakowe, ponieważ hamiltonian jest symetryczny względem permutacji argumentów, a wyznacznik po stronie prawej zawiera wszystkie permutacje. Tak więc:

$$E = \int d\tau \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_N^*(N) \hat{H} \text{Det}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)]$$

Przypomnijmy hamiltonian układu:

$$H = \sum_{i/1}^N H_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N V(r_{ij})$$

Wyliczymy najpierw wkład do całki pochodzący od pierwszego hamiltonianu jednoelektronowego  $H_1(1)$ . Ponieważ zawiera on współrzędne tylko jednego elektronu a funkcje  $\varphi_i$  są do siebie nawzajem ortogonalne, z drugiego wyznacznika niezerowy pozostaje tylko składnik, o permutacji zgodnej z funkcją po lewej stronie hamiltonianu. Jednocześnie dzięki unormowaniu funkcji jednoelektronowych uzyskujemy:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_1(1) | \Psi \rangle &= \int d\tau \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_N^*(N) H_1(1) \text{Det}[\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)] = \\ &= \int d\tau \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\dots\varphi_N^*(N) H_1(1)\varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N) = \\ &= \int d\tau_1 \varphi_1^*(1) H_1(1) \varphi_1(1) \end{aligned}$$

Tym razem całkujemy po  $d\tau_1$  co oznacza całkowanie po  $d^3r_1$  i sumowanie po stanach spinowych cząstki 1. Ponieważ  $H_1$  od spinu nie zależy powyższa całka przechodzi w:

$$\int d^3r_1 \psi_1^*(\vec{r}_1) H_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_1) \sum_{s_1} \chi_1^*(s_1) \chi_1(s_1) = \int d^3r_1 \psi_1^*(\vec{r}_1) H_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_1)$$

Występująca w pierwszym wyrażeniu suma po stanach spinowych jest równa 1 dzięki unormowaniu funkcji spinowych.

Podobny wynik uzyskujemy dla pozostałych hamiltonianów jednoelektronowych.

Ostatecznie:

$$I = \langle \Psi | \sum_{i/1}^N H(i) | \Psi \rangle = \sum_{i/1}^N I_i$$

gdzie użyliśmy oznaczenia:

$$I_i = \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) H_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}).$$

W następnym kroku policzymy energię pochodzącą od oddziaływania pomiędzy elektronami 1 i 2.

$$\int d\tau \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \dots \varphi_N^*(N) \frac{e^2}{r_{12}} \text{Det}[\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)]$$

Operator w środku całki zawiera tylko zależność od zmiennych przestrzennych  $\vec{r}_1$  i  $\vec{r}_2$ . Z podobnych jak poprzednio powodów permutacje pozostałych elektronów (3,4,...N) muszą się powtarzać. Pozostaje

$$\begin{aligned} & \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \text{Det}[\varphi_1(1) \varphi_2(2)] = \\ & = \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \varphi_2(1)] = Q_{12} - A_{12} \end{aligned}$$

gdzie pierwszy składnik stanowi całkę kulombowską

$$\begin{aligned} Q_{12} &= \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(1) \varphi_2(2) = \\ &= \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \sum_{s_1 s_2} \chi_1^*(s_1) \chi_2^*(s_2) \chi_1(s_1) \chi_2(s_2) = \\ &= \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \end{aligned}$$

a składnik drugi całkę wymienną

$$\begin{aligned} A_{12} &= \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(2) \varphi_2(1) = \\ &= \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1) \sum_{s_1 s_2} \chi_1^*(s_1) \chi_2^*(s_2) \chi_1(s_2) \chi_2(s_1) \end{aligned}$$

Suma po zmiennych spinowych jest różna od zera jedynie w przypadku gdy jednoelektronowe stany 1 i 2 odpowiadają takiemu samemu kierunkowi spinu.

Dla wartości oczekiwanych potencjałów oddziaływania pomiędzy pozostałymi elektronami uzyskujemy podobne wyniki. W rezultacie suma całek kulombowskich daje:

$$Q = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N Q_{ij}$$

gdzie

$$Q_{ij} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2$$

Natomiast suma całek wymiennych

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j/1}^N A_{ij}$$

gdzie

$$A_{ij} = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_i^*(\vec{r}_1) \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \delta_{\sigma_i \sigma_j}$$

Ostateczny wynik uzyskujemy dodając do siebie uzyskane wyrażenia:



$$E=I+Q-A$$

Najprostszy wynik uzyskujemy dla tzw. układów zamkniętopowłokowych, w których wszystkie spiny są sparowane, czyli taką samą przestrzenną funkcję falową posiadają zawsze dwie cząstki o spinach przeciwnych (mówimy że zajmują te same orbitale). Liczba różnych orbitali wynosi  $N/2$ . Wykorzystujemy to ograniczając sumowanie do  $N/2$  składników pamiętając o pomnożeniu przez 2 wkładów od hamiltonianów jednoelektronowych i całek kulombowskich. W oddziaływaniu wymiennym czynnik 2 nie wystąpi ponieważ jest ono niezerowe jedynie dla par stanów o jednakowych spinach. Wówczas

$$E= 2 \sum_{i/1}^{N/2} I_i + \sum_{i \neq j/1}^{N/2} (2Q_{ij} - A_{ij})$$

W przypadku powłok otwartych (nie sparowane spiny) Rachunek jest bardziej skomplikowany, przestrzenne funkcje falowe cząstek o różnych spinach różnią się od siebie (na ogół niewiele).

Żądając zerowania się wariacji energii całkowitej przy warunku unormowania jednoelektronowych funkcji falowych uzyskujemy podobnie jak w metodzie Hartree równanie własne:

$$\hat{F}(i)\varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i)$$

przy czym operator  $\hat{F}(i)$ , noszący nazwę operatora Focka ma postać:

$$\hat{F}(i) = \hat{H}_1(i) + \hat{Q}(i) - \hat{A}(i)$$

gdzie  $Q$  nazywamy operatorem oddziaływania kulombowskiego, który działając na funkcję jednoelektronową daje

$$\hat{Q}(i)\varphi_i(\vec{r}_i) = 2 \left[ \sum_{j=1}^{N/2} \int d\tau_j |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ji}} \right] \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Natomiast operator oddziaływania wymiennego

$$\hat{A}(i)\varphi_i(\vec{r}_i) = \left[ \sum_{j=1}^{N/2} \int d\tau_j \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ji}} \varphi_j(\vec{r}_j) \right] \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Operator oddziaływania kulombowskiego jest identyczny z odpowiednim operatorem w metodzie Hartree i sprowadza się do potencjału oddziaływania z wszystkimi cząstkami w układzie. Operator oddziaływania wymiennego ma zupełnie inny charakter. Jego działania na funkcję falową nie jest analogiczne do działania jakiegokolwiek potencjału. Argumenty  $i$ -tej funkcji jednoelektronowej  $\varphi_i$  po lewej stronie i po prawej stronie równania są różne. Operator tego typu nosi nazwę operatora nielokalnego. Obecność w operatorze Focka nielokalnego składnika zdecydowanie utrudnia rozwiązanie równania własnego wymuszając zastosowanie innych metod.

Wartości własne operatora Focka  $\varepsilon_j$  interpretujemy jako energie pojedynczych elektronów poruszających się w polu efektywnym stanowiącym sumę pól zewnętrznych i uśrednionego pola pochodzącego od pozostałych ładunków.

Zarówno metoda Hartree jak i Hartree-Focka pozwala zredukować problem wielelektronowy do rozwiązywania odpowiednich układów równań jednoelektronowych, które rozwiązujemy metodą kolejnych przybliżeń aż do uzyskania samouzgodnienia potencjału efektywnego. Równania Hartree-Focka rozwiązuje się zazwyczaj metodą wariacyjną proponując funkcje próbne w postaci kombinacji liniowych funkcji falowych jonów wodoropodobnych

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{nlm} C_{nlm} \psi_{nlm}(\vec{r})$$

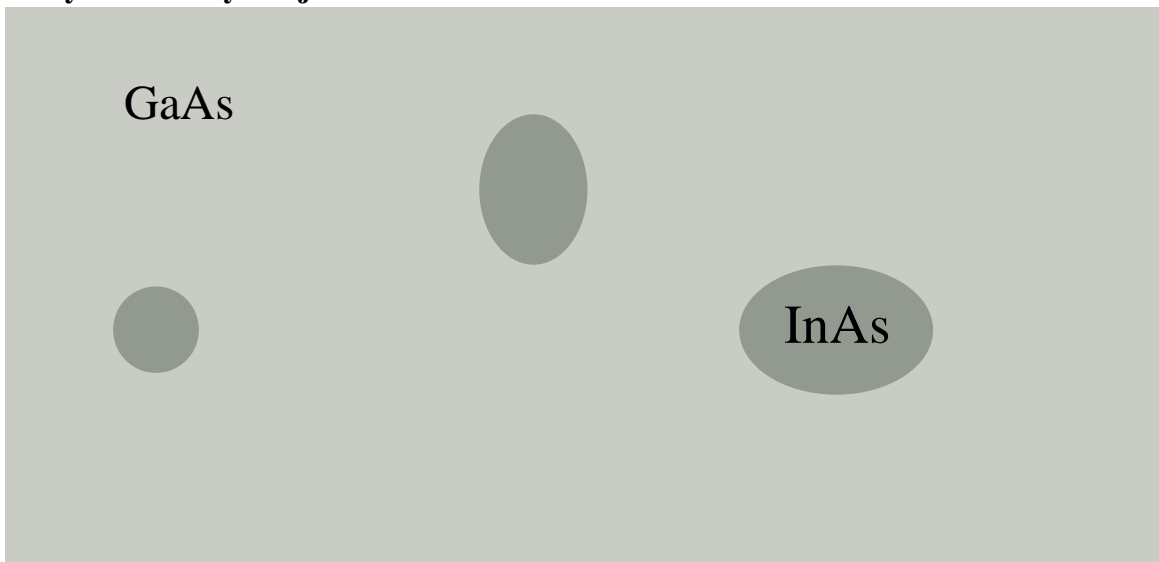
lub w celu ułatwienia wyliczania elementów macierzowych występujących w hamiltonianie operatorów stosuje się często kombinacje liniowe funkcji w postaci gaussianów:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{ijkl} C_{ijkl} x^i y^j z^k e^{-\alpha_i \vec{r}^2}$$

Naturalnie im więcej różnych elementów zawiera rozwinięcie, tym lepsze uzyskuje się oszacowanie poziomów energetycznych.

Metoda Hartree Focka zawierająca poprawnie zsymetryzowane funkcje falowe jest dokładniejsza od metody Hartree. Jednakże jest metodą przybliżoną. Odstępstwo energii prawdziwej od metody Hartree-Focka nosi nazwę energii korelacji. Metodę Hartree-Focka można ulepszyć, stosując zamiast jednego, sumę kilku wyznaczników zbudowanych z iloczynów funkcji jednoelektronowych. Nazywamy to metodą mieszania konfiguracji. Oczywiście każdy krok w kierunku udokładnienia rachunków wiąże się z odpowiednio dużym nakładem pracy zarówno w rachunkach analitycznych jak i numerycznych. Tym niemniej udało się wyliczyć metodą Hartree – Focka energie wszystkich atomów lekkich. Metodą tą liczone są również energie układów atomów, a więc molekuł i ciał stałych. Do opisu wewnętrznych powłok elektronowych atomów ciężkich stosuje się metodę Hartree-Focka uwzględniającą efekty relatywistyczne. Podobnie w przypadku zastosowania metody Hartree-Focka do opisu materii jądrowej złożonej z nukleonów musimy uwzględniać efekty relatywistyczne.

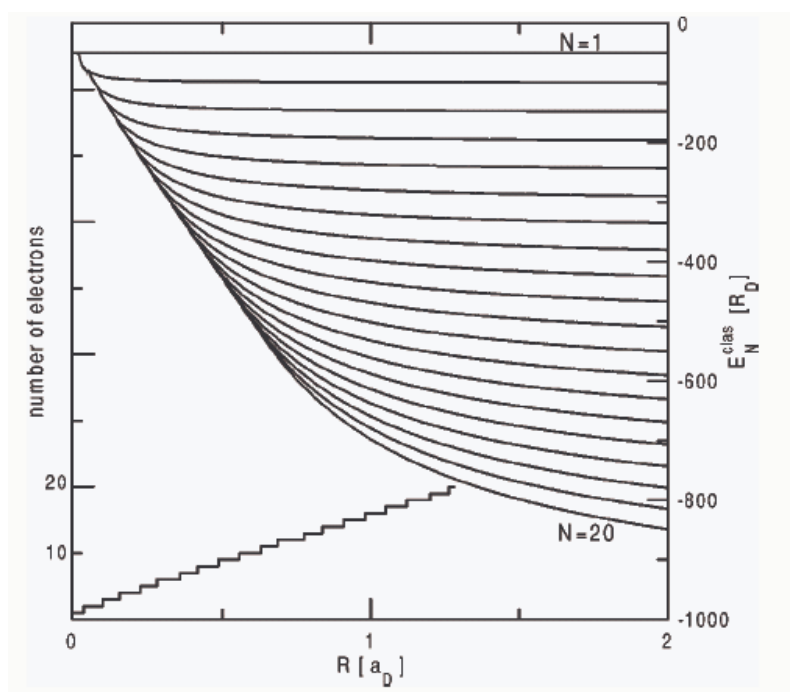
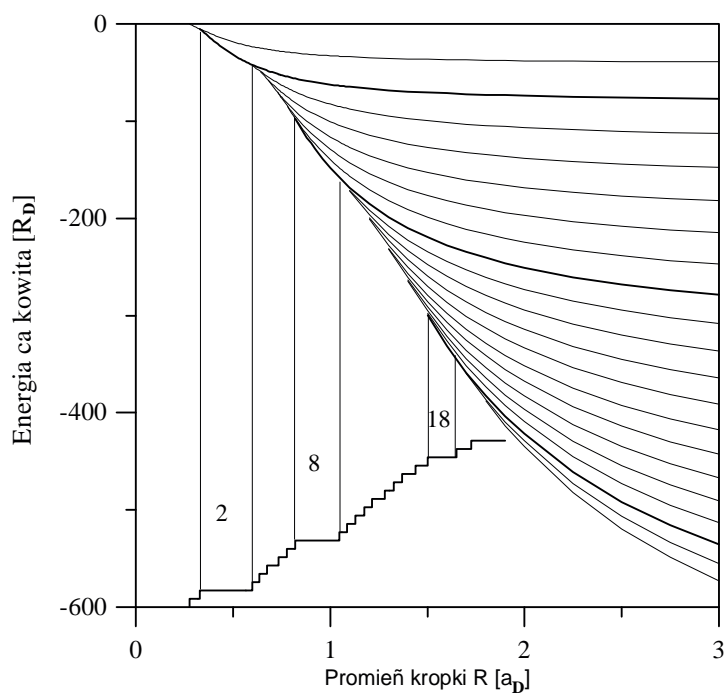
### **Metoda Hartree-Focka w zastosowaniu do sztucznych atomów (kropek kwantowych) o symetrii sferycznej.**



1. Sferyczne inkluzje półprzewodnika w półprzewodniku innego rodzaju.
2. Sferyczne mikrokropelki półprzewodnika w szkle.

## Pojemność kwantowa sferycznej kropki kwantowej.

S.Bednarek, B. Szafran, J.Adamowski "Many-electron artificial atoms" Phys. Rev. B **59** (1999) 13036.



## Reguła Hunda dla symetrii sferycznej.

Przy obsadzaniu przez elektrony kolejnych poziomów energetycznych zachowane są następujące priorytety:

- Zajmowane są kolejno poziomy energetyczne o najmniejszej głównej liczbie kwantowej.
- Przy takiej samej liczbie kwantowej preferowane są stany o spinie równoległym do spinu pozostałych elektronów.
- Najbardziej stabilne są tzw. zamknięte powłoki, to znaczy takie, że następny elektron musi mieć o 1 wyższą główną liczbę kwantową.

Przy symetrii sferycznej tworzone są kolejno powłoki:

2 stany:

$$1s \uparrow, 1s \downarrow$$

6 stanów:

$$1p_0 \uparrow, 1p_1 \uparrow, 1p_{-1} \uparrow, 1p_0 \downarrow, 1p_1 \downarrow, 1p_{-1} \downarrow$$

10 stanów:

$$1d_0 \uparrow, 1d_1 \uparrow, 1d_{-1} \uparrow, 1d_2 \uparrow, 1d_{-2} \uparrow, 1d_0 \downarrow, 1d_1 \downarrow, 1d_{-1} \downarrow, 1d_2 \downarrow, 1d_{-2} \downarrow$$

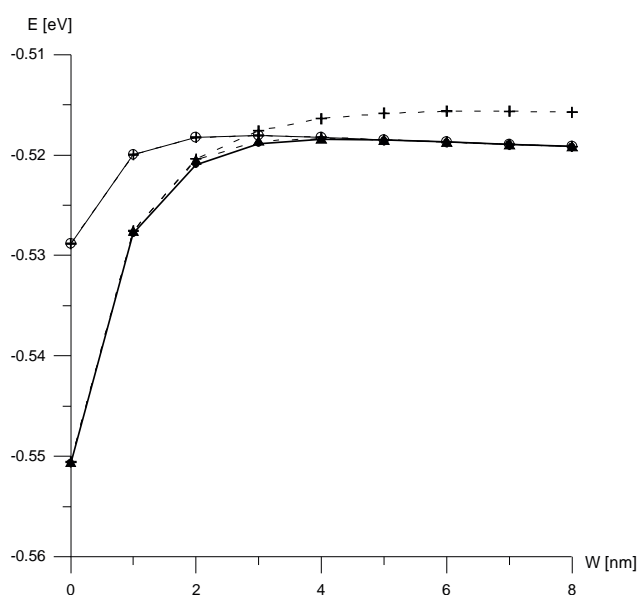
2 stany:

$$2s \uparrow, 2s \downarrow$$

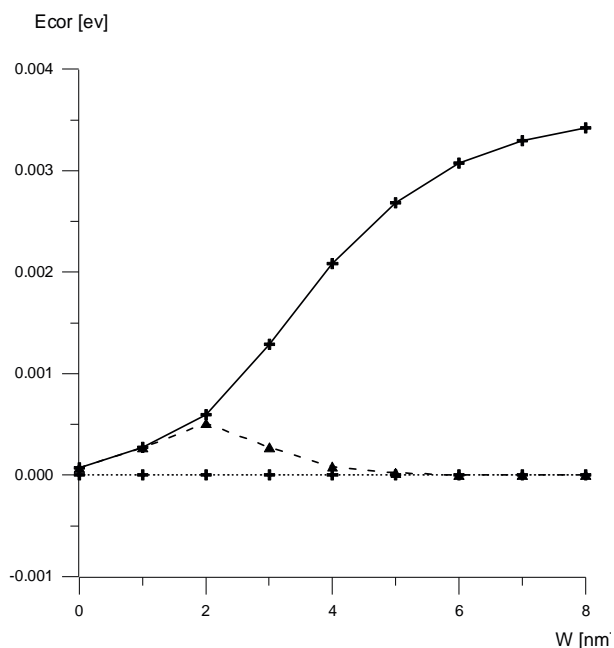
## Dwa elektrony w podwójnej pionowo sprzężonej kropce kwantowej. Badanie dokładności metody Hartree-Focka.

Przebieg najniższych poziomów energetycznych układu dwóch elektronów w funkcji odległości pomiędzy kropkami.

Wynik quasidokładny dla stanu podstawowego (singletowego) oznaczony jest linią ciągłą i pełnymi kółkami. Pierwszy wbudzony (tryplet) linią ciągłą i pustymi kółkami. Linia kropkowana i krzyżki przedstawiają wynik uzyskany ograniczoną metodą Hartree-Focka. Linia kropkowana i trójkąty oznacza wynik nieograniczonej metody Hartree-Focka.



Dwa elektrony w podwójnej pionowo sprężonej kropce kwantowej.  
 Energia korelacji w funkcji odległości  $b$  pomiędzy kropkami.  
 Linia ciągła - błąd wyznaczenia energii stanu singletowego w ograniczonej metodzie Hartree-Focka, czyli energia korelacji.  
 Linia przerywana błąd nieograniczonej metody HF.

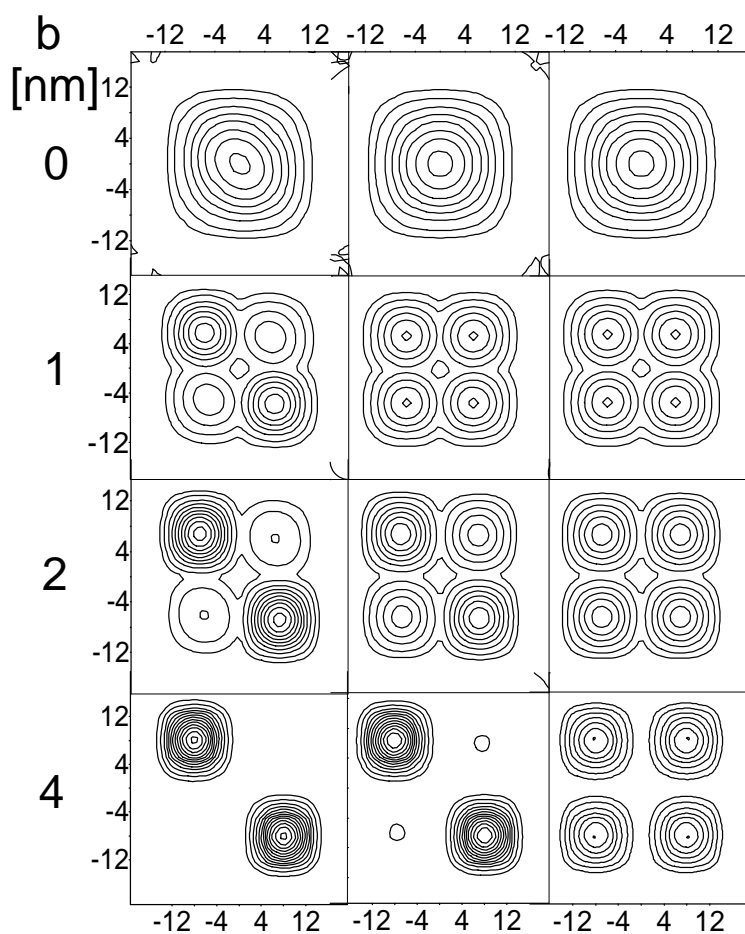


Dwa elektrony w podwójnej pionowo sprężonej kropce kwantowej.  
 Dwuelektronowe funkcje falowe stanu podstawowego układu.

Argumenty funkcji określające położenia obu cząstek  $z_1$  i  $z_2$  odłożone na osiach pionowej i poziomej.

W kolumnach od 1 do 3 zestawione są odpowiednio funkcje falowe liczone trzema metodami - 'quasidokładną, nieograniczoną i ograniczoną metodą Hartree-Focka.

W kolejnych wierszach zmieniamy szerokość bariery pomiędzy kropkami od zera do 4 nm.



### **Podsumowanie XIII.**

- W przypadku układu wielu elektronów nie jesteśmy w stanie wykonać rachunków dokładnych. Metody przybliżone polegają na sprowadzeniu problemu do rozwiązania problemu jednoelektronowego z efektywnym potencjałem.
- Rachunki tego typu prowadzimy w sposób samouzgodniony. Zakładamy jakiś potencjał efektywny, znajdujemy funkcje falowe elektronów, z nich liczymy nowy potencjał efektywny i wracamy do obliczenia funkcji falowych. Procedurę powtarzamy aż do uzyskania zbieżności energii.
- Jeżeli funkcja falowa (próbna) jest nie symetryzowanym iloczynem funkcji falowych wszystkich elektronów, mówimy o metodzie lub przybliżeniu Hartree.
- Jeżeli przyjmujemy funkcję falową w postaci wyznacznika mówimy o metodzie Hartree-Focka.
- Użycie wielu wyznaczników, nazywane mieszaniem konfiguracji prowadzi do dokładniejszych przybliżeń, ale jest znacznie bardziej czasochłonne.
- Różnicę pomiędzy energią dokładną a uzyskaną z przybliżenia Hartree-Focka nazywamy energią korelacji.

#### XIV. Relatywistyczna Mechanika Kwantowa.

Wiele zagadnień rozwiązujemy z powodzeniem wykorzystując nierelatywistyczną mechanikę kwantową. Są to te wszystkie zagadnienia, w których ewolucja czasowa układu jest na tyle powolna, że ograniczenie prędkości rozchodzenia się informacji w przestrzeni (zmiany potencjałów) do prędkości światła możemy zaniedbać. Nie zawsze jednak ma to miejsce. Wówczas musimy posłużyć się teorią relatywistyczną, lub przynajmniej uwzględnić w rachunkach wynikające z niej poprawki.

Przejście do teorii relatywistycznej wiąże się z koniecznością powrotu do podstaw i sformułowania nowej teorii. Oczywiście postaramy się ją tak skonstruować, by w granicy nierelatywistycznej uzyskać poznane już nierelatywistyczne sformułowanie mechaniki kwantowej.

W dotychczasowej teorii czas traktowaliśmy zupełnie inaczej niż zmienne przestrzenne. Definiowany był przez równanie Schroedingera zależne od czasu:

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

Hamiltonian  $H$  był operatorem utworzonym z hamiltonianu klasycznego, który dla cząstki swobodnej dany jest wyrażeniem:

$$H = E = \frac{\vec{p}^2}{2m} .$$

W fizyce relatywistycznej związek pomiędzy energią i pędem wygląda inaczej:

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m_0 c^4}$$

Próba zastąpienia pędu w tym wyrażeniu operatorem pędu w reprezentacji położeniowej skończy się niepowodzeniem ze względu na pierwiastek, który spowoduje nieużyteczność uzyskanego hamiltonianu. Całą teorię musimy skonstruować od nowa, zachowując jedynie niektóre ogólne własności.

Zażądamy więc, by układ był reprezentowany pewną funkcją zmiennych przestrzennych i czasu, posiadającą jak poprzednio pewną (jaką rozstrzygniemy później) interpretację probabilistyczną. Poszukajmy funkcji opisującej stan własny pędu i energii. Funkcja ta powinna dać się wyznaczyć przez rozwiązanie pewnego liniowego równania własnego. Liniowość równania ma nam zapewnić spełnienie zasady superpozycji. Postarajmy się znaleźć to równanie. Równanie to powinno być spełnione w dowolnym inercjalnym układzie odniesienia. Musi być więc niezmiennicze względem transformacji Lorentza w czasoprzestrzeni.

Przypomnijmy postać poznanego w ubiegłym semestrze czterowektora położenia i czasu

$$x^\mu = (ct, \vec{x}) ,$$

który będzie argumentem funkcji falowej, oraz czterowektora energii i pędu w wersji kontrawariantnej:

$$p^\mu = \left( \frac{E}{c}, \vec{p} \right)$$

i kowariantnej

$$p_\mu = \left( \frac{E}{c}, -\vec{p} \right) .$$

Zauważmy, że w nierelatywistycznej mechanice kwantowej w reprezentacji położeniowej wektorowi pędu przyporządkowaliśmy operator

$$\hat{p}^i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i}$$

operatorowi energii poprzez zależne od czasu równanie Schroedingera operator

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Tak więc czterowektorowi energii i pędu w wersji kowariantnej przyporządkujemy

$$\hat{p}_\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu}.$$

Pamiętamy, że operator różniczkowania po współrzędnych czterowektora kontrawariantnego ma własności wektora kowariantnego. Dla operatora czteropędu w wersji kontrawariantnej musielibyśmy użyć różniczkowania po składowych kowariantnego wektora czteropłożenia. Napiszmy najogólniejsze równanie własne wektora czteropędu niezmiennicze względem transformacji Lorentza:

$$\gamma^\mu \hat{p}_\mu \psi = \kappa \psi$$

W celu znalezienia niezmiennika liniowego w składowych kowariantnego czterowektora energii i pędu musielimy posłużyć się dodatkowym czterowektorem kontrawariantnym  $\gamma^\mu$ .

Na razie nie znamy czterowektora  $\gamma^\mu$  ani skalar  $\kappa$ . W celu ich wyznaczenia zastanówmy się jakie powinny posiadać własności. Przede wszystkim nie mogą zależeć ani od czterowektora położenia ani od czterowektora pędu. Jeżeli tak, to możemy podzielić uzyskanym operatorem na funkcję  $\psi$  dwukrotnie. Uzyskamy:

$$(\gamma^\mu \hat{p}_\mu)^2 \psi = \kappa^2 \psi$$

Ponieważ założyliśmy, że stan opisywany funkcją falową  $\psi$  jest stanem własnym zarówno pędu jak i energii, powinna być spełniona relacja

$$(\gamma^\mu p_\mu)^2 = \kappa^2,$$

gdzie  $p_\mu$  (bez daszka) oznaczają odpowiednie wartości własne.

Rozpiszmy ten związek (rezygnując z konwencji sumowania Einsteina):

$$\sum_{\mu\nu} \gamma^\mu p_\mu \gamma^\nu p_\nu = \sum_{\mu\nu} \gamma^\mu p_\mu \gamma_\nu p^\nu = \sum_{\mu\nu} \gamma^\mu \gamma_\nu p_\mu p^\nu = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (\gamma^\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma^\mu) p_\mu p^\nu = \kappa^2$$

Zauważmy, że jeżeli będzie spełniona relacja

$$\gamma^\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma^\mu = 2\delta_{\mu\nu}$$

wówczas powyższe równanie da nam związek

$$\sum_\mu p_\mu p^\mu = \kappa^2,$$

który po wstawieniu składowych czterowektora pędu przechodzi w

$$\frac{E^2}{c^2} - \vec{p}^2 = \kappa^2$$

lub

$$E^2 = \vec{p}^2 c^2 + \kappa^2 c^2$$

Pomiędzy wartościami własnymi energii i pędu powinien zachodzić klasyczny związek, zatem  $\kappa = m_0 c$ .

Zauważmy, że zapostulowana przez nas relacja antykomutacji pomiędzy składowymi wektora  $\gamma^\mu$  wymaga, by miał on własności operatorowe. Oczywiście operatory te nie mogą działać na zmienne przestrzenne, ani pędowe. Mogą działać wyłącznie na funkcje falowe. Możemy je zaproponować w postaci macierzowej, konsekwentnie zakładając reprezentację funkcji falowej w postaci macierzy kolumnowych (podobnie jak w momencie kiedy wprowadziliśmy operator spinu).



Macierze te mogą być dowolne, wymagamy jedynie spełnienia zapostulowanej relacji antykomutacji. Ponieważ w relacji tej występują składowe kowariantne i kontrawariantne macierzy  $\gamma$ , przepisujemy je dla składowych kontrawariantnych pamiętając, że podniesienie wskaźnika nie zmienia składowej “czasowej” (0) natomiast zmienia znak składowych “przestrzennych” (1-3). Są one następujące:

$$\gamma^0 \gamma^0 = 1$$

$$\gamma^i \gamma^i = -1$$

$$\gamma^0 \gamma^i + \gamma^i \gamma^0 = 0$$

$$\gamma^i \gamma^j + \gamma^j \gamma^i = 0$$

Zauważmy, że podobne warunki narzucone były na trzy operatory składowych spinu.

W momencie kiedy znajdziemy jawną postać macierzy  $\gamma$  będziemy mogli szukane równanie zapisać w jawnie niezmienniczej (kowariantnej) postaci:

$$(\gamma^\mu \hat{p}_\mu - m_0 c) \psi = 0.$$

Powróćmy teraz do startowego równania rezygnując z zapisu czterowektorowego:

$$\left( \gamma^0 \frac{E}{c} - \vec{\gamma} \vec{p} \right) \psi = m_0 c \psi$$

Przekonfigurujmy składniki

$$(\gamma^0 E - c \vec{\gamma} \vec{p} - m_0 c^2) \psi = 0$$

Pomnóżmy je lewostronnie przez  $\gamma^0$

$$(E - c \gamma^0 \vec{\gamma} \vec{p} - m_0 c^2 \gamma^0) \psi = 0$$

Operator przy E zniknął, ponieważ skorzystaliśmy z uzyskanego przed chwilą warunku

$$(\gamma^0)^2 = 1.$$

Jeżeli wprowadzimy nowe oznaczenia:

$$\vec{\alpha} = \gamma^0 \vec{\gamma} \text{ i } \beta = \gamma^0$$

Otrzymujemy najczęściej używaną postać równania Diraca, podstawowego równania relatywistycznej mechaniki kwantowej odpowiednika równania Schroedingera w teorii nierelatywistycznej:

$$(c \vec{\alpha} \vec{p} + m_0 c^2 \beta) \psi = E \psi$$

Pozostaje teraz wyznaczyć operatory macierzowe  $\vec{\alpha}$  i  $\beta$  korzystając z zapostulowanej dla składowych  $\gamma^\mu$  relacji antykomutacji. Powtórzmy je dla  $\vec{\alpha}$  i  $\beta$

$$\beta^2 = 1$$

$$(\alpha^i)^2 = \gamma^0 \gamma^i \gamma^0 \gamma^i = -\gamma^i \gamma^0 \gamma^0 \gamma^i = -\gamma^i \gamma^i = 1$$

$$\beta \alpha^i + \alpha^i \beta = \gamma^0 \gamma^0 \gamma^i + \gamma^0 \gamma^i \gamma^0 = \gamma^i - \gamma^i \gamma^0 \gamma^0 = \gamma^i - \gamma^i = 0$$

$$\alpha^i \alpha^j + \alpha^j \alpha^i = \gamma^0 \gamma^i \gamma^0 \gamma^j + \gamma^0 \gamma^j \gamma^0 \gamma^i = -\gamma^i \gamma^j - \gamma^j \gamma^i = 0$$

Korzystając z dopuszczalnej dowolności szukamy macierzy o najmniejszym wymiarze.

Okazuje się, że muszą one być rzędu co najmniej 4, i co łatwo sprawdzić mogą być wybrane w postaci:

$$\alpha^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}$$

Macierz wektora  $\vec{\alpha}$  można zapisać jako:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$$

Natomiast macierz  $\beta$  ma postać:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Naturalnie funkcja falowa jest czterowierszową macierzą kolumnową, której elementami są funkcje położenia i czasu:

$$\psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \\ \psi_3(\vec{r}, t) \\ \psi_4(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

Gęstość prawdopodobieństwa liczymy jako:

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^\dagger(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^4 |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

### Hamiltonian relatywistyczny.

Nawiązując do dotychczasowego sformułowania mechaniki kwantowej, równanie Diraca zapisać możemy w tzw. postaci Hamiltonowskiej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H_D \psi(\vec{r}, t)$$

gdzie rolę hamiltonianu spełnia operator

$$H_D = c\vec{\alpha}\vec{p} + m_0c^2\beta.$$

Oczywiście pamiętajmy, że funkcje falowe zapisane są w reprezentacji macierzowo-położeniowej, czyli są macierzami kolumnowymi o czterech wierszach, których elementami są funkcje położenia i czasu.

### Spin.

W tej reprezentacji niejako automatycznie możemy utworzyć operator spinu. Macierz kwadratowa o wymiarach  $4 \times 4$  utworzona z położonych na diagonalu macierzy  $2 \times 2$  odpowiadających operatorowi spinu w poznanej już przez nas reprezentacji

$$\vec{\Sigma} = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$$

spełnia wszystkie warunki komutacyjne, jakich zażądaliśmy dla operatora spinu. Tak więc rolę operatora spinu w przestrzeni, w której pracujemy spełnia operator  $\hat{\Sigma}$ .

Niezwykle interesującą własnością hamiltonianu Diraca jest fakt, że nie komutuje on z operatorem momentu pędu. Komutator obu operatorów:

$$[L_z, H_D] = i\hbar c(\alpha_x \hat{p}_y - \alpha_y \hat{p}_x) \neq 0$$

jest różny od zera. Podobnie nie zeruje się komutator hamiltonianu i operatora spinu:

$$[H_D, \Sigma_z] = 2i\hbar c(\hat{p}_y \alpha_x - \hat{p}_x \alpha_y) \neq 0$$

Natomiast operator będący sumą operatora momentu pędu i operatora spinu

$$J_z = L_z + \frac{1}{2} \hbar \Sigma_z$$

komutuje z hamiltonianem Diraca:

$$[H_D, J_z] = [H_D, L_z] + [H_D, \Sigma_z],$$

co oznacza, że jednocześnie z energią określony może być wyłącznie całkowity moment pędu, do którego włączyliśmy spin.

### Rozwiązanie równania Diraca dla cząstki swobodnej.

Inną nowością w stosunku do mechaniki nierelatywistycznej jest pojawienie się stanów cząstki swobodnej o ujemnej energii. Przedyskutujemy to na przykładzie cząstki swobodnej. Rozważmy stan stacjonarny

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t},$$

w którym część przestrzenna funkcji falowej jest stanem własnym hamiltonianu

$$H_D \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}).$$

Rozdzielmy czterowierszową kolumnę funkcji falowej na dwie kolumny dwuwierszowe

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

gdzie

$$\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} \text{ i } \chi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}$$

Wstawiamy tak utworzoną funkcję falową do równania Diraca:

$$\begin{pmatrix} 0 & c\vec{\sigma}\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\vec{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_0 c^2 & 0 \\ 0 & m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

i uzyskujemy na układ dwóch równań dla dwuwierszowych funkcji  $\varphi$  i  $\chi$

$$(\epsilon - m_0 c^2) \varphi = c\vec{\sigma}\vec{p} \chi$$

$$(\epsilon + m_0 c^2) \chi = c\vec{\sigma}\vec{p} \varphi.$$

Podział na takie dwa równania jest podziałem naturalnym, ponieważ ze względu na występujące po lewej stronie czynniki rzędu  $c^2$  w granicy nierelatywistycznej oba równania mogą być rozwiązywane oddzielnie.

Jeżeli założymy ponadto, że opisywany stan jest stanem własnym pędu, uzyskujemy warunek rozwiązalności układu równań

$$\begin{vmatrix} m_0 c^2 - \epsilon & c\vec{\sigma}\vec{p} \\ -c\vec{\sigma}\vec{p} & m_0 c^2 + \epsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Wyznacznik ten ma wymiar  $4 \times 4$ , elementy uwidocznione powyżej mają rozmiar  $2 \times 2$ .

Zerowanie się wyznacznika narzuca na energię i pęd warunek

$$m^2 c^4 - \varepsilon^2 + c^2 p^2 = 0,$$

który dla energii przechodzi w

$$\varepsilon = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0 c^4}.$$

Zauważmy, że możliwe są dwa rodzaje rozwiązań. Zarówno z dodatnią energią  $\varepsilon > 0$  jak i z ujemną  $\varepsilon < 0$ . Rozwiązania z energią ujemną traktowane są jako dziury (brakujące cząstki) w “morzu stanów Diraca”, odpowiadają więc utworzeniu cząstki o przeciwnej energii i spinie. Tak więc równanie Diraca dopuszcza tworzenie pary cząstka – antycząstka.

Dla rozwiązań o dodatniej energii dominującą jest górna część funkcji falowej  $\varphi$ , natomiast część dolna:

$$\chi = \frac{c \vec{\sigma} \vec{p}}{m_0 c^2 + \varepsilon} \varphi$$

jest znacznie mniejsza (w granicy nierelatywistycznej  $c \rightarrow \infty$  zerowa). Zakładając ogólną postać funkcji  $\varphi$  dla cząstki swobodnej:

$$\varphi = C_N \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} e^{i \vec{k} \vec{r}}$$

uzyskujemy pełną funkcję falową:

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \frac{c \vec{\sigma} \vec{p}}{m_0 c^2 + \varepsilon} \varphi \end{pmatrix}.$$

### Cząstka relatywistyczna w zewnętrznym polu magnetycznym.

Przypomnijmy równanie Diraca po rozbiciu na dwie dwuwierszowe kolumny:

$$(\varepsilon - m_0 c^2) \varphi = c \vec{\sigma} \vec{p} \chi$$

$$(\varepsilon + m_0 c^2) \chi = c \vec{\sigma} \vec{p} \varphi.$$

Rozważamy rozwiązania o energiach dodatnich  $\varepsilon > 0$ . Ze względu na dużą wartość prędkości światła  $\varepsilon \approx m_0 c$ . W pierwszym równaniu przesuwamy poziom odniesienia energii o masę spoczynkową cząstki:  $E = \varepsilon - m_0 c^2$

W drugim zaniedbujemy  $E$  w porównaniu z energią spoczynkową. Uzyskujemy równanie na  $\varphi$ :

$$E \varphi = c \vec{\sigma} \vec{p} \chi \quad \varphi = \frac{(c \vec{\sigma} \vec{p})^2}{2 m_0 c^2} \varphi = \frac{(\vec{\sigma} \vec{p})^2}{2 m_0} \varphi = \frac{1}{2 m_0} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_i \sigma_j \hat{p}_i \hat{p}_j \varphi.$$

Jeżeli przypomnimy sobie własności macierzy Paulliego:

$$\sigma_i^2 = 1,$$

$$(\sigma_x, \sigma_y) = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0$$

oraz

$$\sigma_x \sigma_y = i \sigma_z$$

$$\sigma_y \sigma_z = i \sigma_x$$

$$\sigma_z \sigma_x = i \sigma_y$$

uzyskujemy:

$$E \varphi = \frac{1}{2 m_0} \left[ \vec{p}^2 + i \sigma_x (\hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_y) + i \sigma_y (\hat{p}_z \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{p}_z) + i \sigma_z (\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x) \right]$$

Pamiętamy, że w fizyce relatywistycznej w zewnętrznym polu magnetycznym w hamiltonianie zamieniamy pęd i energię odejmując od nich odpowiednie składowe czteropotencjału pola elektromagnetycznego:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$$

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon - eA_0.$$

Dokonajmy takiej zamiany w uzyskanym równaniu:

$$(E - eA_0)\varphi = \frac{1}{2m_0} \left[ (\vec{p} - e\vec{A})^2 + i\sigma_x ((\hat{p}_y - eA_y)(\hat{p}_z - eA_z) - (\hat{p}_z - eA_z)(\hat{p}_y - eA_y)) \right. \\ \left. + i\sigma_y ((\hat{p}_z - eA_z)(\hat{p}_x - eA_x) - (\hat{p}_x - eA_x)(\hat{p}_z - eA_z)) + i\sigma_z ((\hat{p}_x - eA_x)(\hat{p}_y - eA_y) - (\hat{p}_y - eA_y)(\hat{p}_x - eA_x)) \right]$$

W wyrażeniu tym redukują się wszystkie przemienne czynniki, a więc kwadraty pędów i potencjałów. Pozostaje:

$$(E - eA_0)\varphi = \frac{1}{2m_0} \left[ (\vec{p} - e\vec{A})^2 - ie\sigma_x (\hat{p}_y A_z - \hat{p}_z A_y) - \right. \\ \left. - ie\sigma_y (\hat{p}_z A_x - \hat{p}_x A_z) - ie\sigma_z (\hat{p}_x A_y - \hat{p}_y A_x) \right]$$

co po podstawieniu jawnej postaci operatorów  $\hat{p}_i$  daje:

$$E\varphi = \left[ \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + eA_0 - \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \nabla \times \vec{A} \right] \varphi$$

Ponieważ  $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$  uzyskujemy ostatecznie:

$$E\varphi = \left[ \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + eA_0 - \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \right] \varphi$$

gdzie wykorzystany został związek:

$$\vec{B} = \text{rot}\vec{A}.$$

Występujący w hamiltonianie składnik zależny od spinu pozwala wyznaczać spin cząstki w polu magnetycznym.

### Poprawki relatywistyczne do równania Schroedingera.

W przypadku pola elektrostatycznego (zerowe pole magnetyczne) np. w atomie czy molekule równania na obie części funkcji falowej przyjmują postać:

$$[E - V(\vec{r})]\varphi = c\vec{\sigma}\hat{p}\chi$$

$$[2mc^2 + E - V(\vec{r})]\chi = c\vec{\sigma}\hat{p}\varphi$$

Jeżeli korzystając z drugiego równania wyznaczymy funkcję  $\chi$  z dokładnością do  $\frac{1}{c^2}$

$$\chi = \left( 1 - \frac{E - V(\vec{r})}{2mc^2} \right) \frac{\vec{\sigma}\hat{p}}{2mc} \varphi$$

i wstawimy do równania pierwszego, otrzymamy równanie zawierające jako niewiadomą wyłącznie funkcję  $\varphi$  (dominującą dla rozwiązań z  $\varepsilon > 0$ )

$$(E - V(\vec{r}))\varphi = \frac{\vec{\sigma}\hat{p}}{2m} \left( 1 - \frac{E - V(\vec{r})}{2mc^2} \right) \vec{\sigma}\hat{p}\varphi$$

Zapisując je w postaci równania własnego

$$\tilde{H}\varphi = E\varphi$$

otrzymujemy nierelatywistyczny hamiltonian uzupełniony o tzw. poprawki relatywistyczne:

$$\tilde{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{(E - V(\vec{r}))^2}{2mc^2} + \frac{\hbar\vec{\sigma} \cdot (\nabla V(\vec{r}) \times \hat{p})}{4m_0^2 c^2} + \frac{\hbar^2}{8m_0^2 c^2} \nabla^2 V(\vec{r})$$

Pierwsza z nich odpowiedzialna jest za relatywistyczną zmianę masy, trzecia jest tzw. poprawką Darwina, która w przypadku pola kulombowskiego stanowi potencjał krótkozasięgowy i nosi nazwę poprawki kontaktowej. Natomiast poprawka druga w szczególnym przypadku potencjału o symetrii sferycznej przyjmuje postać

$$\frac{\hbar \vec{\sigma} \cdot (\nabla V(\vec{r}) \times \hat{\vec{p}})}{4m_0^2 c^2} = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{\vec{s}} \cdot \hat{\vec{L}}$$

zależna od operatorów spinu i orbitalnego momentu pędu i nosi nazwę energii oddziaływania spin orbita.

### Transformacja Lorentza funkcji falowej.

W paragrafie tym postaram się zilustrować w jaki sposób funkcjonuje niezmienniczość równania Diraca przy przejściu pomiędzy inercjalnymi układami odniesienia i jak znając funkcję falową w jednym układzie odniesienia przepisać ją w innym układzie. Powróćmy do równania Diraca w relatywistycznie niezmienniczej postaci. Równanie to zapisane we współrzędnych nie primowanych:

$$(\gamma^\mu \hat{p}_\mu - m_0 c) \psi(x^\mu) = 0$$

musi w układzie primowanym mieć taką samą postać:

$$(\gamma'^\mu \hat{p}'_\mu - m_0 c) \psi'(x'^\mu) = 0.$$

Przypomnijmy sobie, że jeżeli układ primowany porusza się względem nieprimowanego wzdłuż osi x z prędkością V, związki pomiędzy współrzędnymi punktu w obu układach dane są szczególną transformacją Lorentza:

$$ct' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(ct - \beta x)$$

$$x' = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(x - \beta ct)$$

$$y' = y$$

$$z' = z$$

Podobnie transformują się wszystkie wektory (kontrawariantne), a więc  $p^\mu$  i oczywiście również  $\gamma^\mu$ . Żeby uzyskać odpowiednie zachowanie macierzy  $\gamma$  musimy dokonać transformacji podobieństwa:

$$\gamma'^\mu = U \gamma^\mu U^{-1},$$

która prowadzi do transformacji macierzy kolumnowej funkcji falowej:

$$\psi'(x'^\mu) = U \psi(x^\mu)$$

W celu wyznaczenia macierzy U, rozpiszmy czterowektor na składowe:

$$U \gamma^0 U^{-1} = \gamma'^0 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(\gamma^0 - \beta \gamma^x)$$

$$U \gamma^x U^{-1} = \gamma'^x = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(\gamma^x - \beta \gamma^0)$$

$$U \gamma^y U^{-1} = \gamma'^y = \gamma^y$$

Możemy sprawdzić, że własności takie posiada macierz:

$$U = a + b \gamma^0 \gamma^x$$

gdzie  $a = \text{ch}(\varphi)$  i  $b = \text{sh}(\varphi)$ , a  $\text{th}(2\varphi) = \beta$

Zacznijmy od sprawdzenia, że macierz odwrotna do U ma postać:

$$U^{-1} = a - b \gamma^0 \gamma^x$$

Korzystamy przy tym z uzyskanych w poprzednim wykładzie relacji komutacji:

$$\gamma^0 \gamma^0 = 1$$

$$\gamma^i \gamma^i = -1$$

$$\gamma^0 \gamma^i + \gamma^i \gamma^0 = 0$$

$$\gamma^j \gamma^i + \gamma^i \gamma^j = 0$$

$$UU^{-1} = (a + b\gamma^0 \gamma^x)(a - b\gamma^0 \gamma^x) =$$

$$= (a^2 - ab\gamma^0 \gamma^x + ab\gamma^0 \gamma^x - b^2 \gamma^0 \gamma^x \beta \gamma^0 \gamma^x)$$

$$= a^2 - b^2 = \text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi = 1$$

Przetransformujemy  $\gamma^0$ :

$$U\gamma^0 U^{-1} = (a + b\gamma^0 \gamma^x) \gamma^0 (a - b\gamma^0 \gamma^x) =$$

$$= (a^2 \gamma^0 - ab\gamma^0 \gamma^0 \gamma^x + ab\gamma^0 \gamma^x \gamma^0 - b^2 \gamma^0 \gamma^x \gamma^0 \gamma^0 \gamma^x)$$

$$= (a^2 + b^2) \gamma^0 - 2ab\gamma^x$$

Podobnie dla  $\gamma^x$ :

$$U\gamma^x U^{-1} = (a + b\gamma^0 \gamma^x) \gamma^x (a - b\gamma^0 \gamma^x) =$$

$$= (a^2 \gamma^x - ab\gamma^x \gamma^0 \gamma^x + ab\gamma^0 \gamma^x \gamma^x - b^2 \gamma^0 \gamma^x \gamma^x \gamma^0 \gamma^x)$$

$$= (a^2 + b^2) \gamma^x - 2ab\gamma^0$$

Wystarczy teraz sprawdzić przy pomocy elementarnego rachunku, że:

$$a^2 + b^2 = \text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

oraz

$$2ab = \text{ch}\varphi \text{sh}\varphi = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

Napiszmy teraz macierz transformacji w jawnej postaci:

$$U = \text{ch}\varphi + \text{sh}\varphi \gamma^0 \gamma^x = \text{ch}\varphi + \text{sh}\varphi \alpha^x =$$

$$= \text{ch}\varphi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \text{sh}\varphi \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Zauważmy, że w granicy nierelatywistycznej  $\beta = \frac{v}{c} \rightarrow 0$

$\varphi = \frac{1}{2} \text{ath}\beta \rightarrow 0$  i  $\text{sh}\varphi = 0$  oraz  $\text{ch}\varphi = 1$  a macierz transformacji  $U$  jest macierzą jednostkową.

#### Podsumowanie XIV.

- Nie jest dla nikogo zaskoczeniem, że istnieją problemy kwantowo mechaniczne wymagające uwzględnienia efektów relatywistycznych. Dla rozwiązania tego typu problemów musimy utworzyć nową teorię. Ograniczymy się do opisu najważniejszych dla nas cząstek, mianowicie fermionów o spinie  $\frac{1}{2}$  (są nimi elektrony i nukleony).
- Nie jest możliwe bezpośrednie uogólnienie teorii przez wstawienie do relacji dyspersji operatorów pędu ze względu na występujący w relacji dyspersji pierwiastek. Musimy problem postawić od nowa.

- Poszukujemy relatywistycznie niezmienniczego równania liniowego w energii i pędzie. Wymaga ono utworzenia operatora będącego czterowekto-rem, ale niezależnego od położenia i pędu.
- Aby zapostulowane równanie prowadziło do relatywistycznego związku pomiędzy energią i pędem (w stanach w których obie wielkości są określone) operatory te muszą spełniać określone relacje antykomutacji.
- Operatory spełniające te relacje znajdujemy w postaci macierzy 4x4. Wymaga to dla funkcji falowej reprezentacji w postaci macierzy kolumnowej o czterech wierszach.
- Znalezione w tej reprezentacji równanie nosi nazwę równania Diraca. Można je zapisać w postaci relatywistycznie niezmienniczej lub przejść do tzw. postaci hamiltonowskiej.
- W równaniu Diraca automatycznie pojawia się spin. Niezwykle interesującym jest fakt, że nie komutuje z hamiltonianem operator orbitalnego momentu pędu. Komutuje natomiast operator całkowitego momentu pędu, w którym uwzględniono spin.
- Inną nowością są rozwiązania z ujemną energią całkowitą cząstki swobodnej. Traktujemy je jako dziury w tzw. morzu stanów Diraca i interpretujemy jako stany antycząstki.
- Posługując się równaniem Diraca uzyskaliśmy hamiltonian dla cząstki w polu elektromagnetycznym. W nierelatywistycznej mechanice kwantowej oddziaływanie cząstki z polem magnetycznym wprowadza się w sposób sztuczny.
- Uzyskaliśmy wyrażenia na poprawki relatywistyczne do równania Schroedingera – poprawkę odpowiedzialną za relatywistyczną zmianę masy, poprawkę kontaktową i tzw. oddziaływanie spin-orbita.
- Dkonaliśmy transformacji Lorentza funkcji falowej.