

Spis treści

0.1	Wprowadzenie	2
0.1.1	Równanie Schrödingera	2
0.1.2	Interpretacja Borna funkcji falowej	2
0.1.3	Problem pomiaru i kolaps funkcji falowej	2
0.1.4	Postulaty	2
0.1.5	Normalizacja	3
0.1.6	Operatory i wartość oczekiwana	3
0.2	Formalizm	4
0.2.1	Definicje i podstawowe twierdzenia	4
0.2.2	Stany zdeterminowane i widmo operatora	5
0.2.3	Uogólniona interpretacja statystyczna	5
0.2.4	Ogólna zasada nieoznaczoności	5
0.2.5	Zasada nieoznaczoności energii–czasu	6
0.3	Proste układy jednowymiarowe	6
0.3.1	Stany związane i rozproszeniowe	7
0.3.2	Cząstka swobodna	7
0.3.3	Nieskończona kwadratowa studnia potencjału	8
0.3.4	Oscylator harmoniczny	9
0.3.5	Rozpraszanie na barierze potencjału	9
0.3.6	Macierze M i S	10
0.3.7	Metoda numeryczna	11
0.4	Proste układy trójwymiarowe	12
0.4.1	Nieskończona prostopadłościenna studnia potencjału	12
0.4.2	Potencjały centralne i harmoniki sferyczne	12
0.4.3	Atom wodoru	13
0.4.4	Operator momentu pędu	15
0.5	Ruch cząstki kwantowej w klasycznym polu elektromagnetycznym	16
0.5.1	Minimalne sprzężenie	16
0.5.2	Przekształcenie cechowania	17
0.5.3	Efekt Aharonova–Bohma	18
0.5.4	Spin elektronu i równanie Pauliego	18
0.5.5	Interpretacja statystyczna dla spinorów	19
0.5.6	Precesja magnetycznego momentu dipolowego	19
0.5.7	Eksperyment Sterna–Gerlacha	20
0.6	Identyczne cząstki	21
0.6.1	Systemy dwucząstkowe	21
0.6.2	Bozony i fermiony	22
0.6.3	Spin i zakaz Pauliego	22
0.6.4	Atom helu	23
0.6.5	Struktura pasmowa	23

Podstawy mechaniki kwantowej

It seems clear that the present quantum mechanics is not in its final form ...

P.A.M. Dirac

0.1 Wprowadzenie

0.1.1 Równanie Schrödingera

Rozpatrzmy następujący problem: cząstka o masie m znajduje się w polu potencjalnym o potencjale $V(\mathbf{r}, t)$. Chcemy znaleźć jej trajektorię $\mathbf{r}(t)$ dla ustalonych warunków początkowych $\mathbf{r}(0)$, $\dot{\mathbf{r}}(0)$. W nierelatywistycznej mechanice klasycznej należałoby więc rozwiązać równanie różniczkowe

$$\ddot{\mathbf{r}} = -\frac{1}{m} \nabla V(\mathbf{r}, t).$$

Doświadczenia jednakże dobitnie pokazują, iż takie klasyczne podejście jest zupełnie nieadekwatne dla obiektów z mikroświata. Poprawnym równaniem opisującym takie cząstki jest równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

gdzie \hbar jest zredukowaną stałą Plancka. Funkcję $\Psi(\mathbf{r}, t) : \mathbb{R}^4 \mapsto \mathbb{C}$ nazywamy funkcją falową cząstki.

0.1.2 Interpretacja Borna funkcji falowej

Czym właściwie fizycznie jest $\Psi(\mathbf{r}, t)$? W interpretacji statystycznej Borna mówimy, iż znaczenie fizyczne ma jedynie rzeczywista wielkość $\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$, która określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w chwili t cząstki w punkcie \mathbf{r} , tj. wielkość

$$P_D(t) = \iiint_D \Psi^* \Psi d^3\mathbf{r}$$

jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w obszarze D w ustalonej chwili t .

0.1.3 Problem pomiaru i kolaps funkcji falowej

Teoria kwantowa pozwala stwierdzić jedynie, z jakim prawdopodobieństwem możemy znaleźć cząstkę w pewnym otoczeniu punktu \mathbf{r} . Dokonując pomiaru jej położenia, stwierdzamy jednakże, iż cząstka ma konkretne położenie \mathbf{r}_0 (oczywiście w granicach niepewności pomiarowych przyrządów). Co więcej, natychmiastowe powtórzenie pomiaru położenia nie zmienia wyniku tj. cząstka nadal jest w punkcie \mathbf{r}_0 tak długo, jak ją tam mierzymy. Zjawisko to nazywamy

kolapsem funkcji falowej. W takim razie akt pomiaru drastycznie zmienia funkcję falową.

Te obserwacje były i nadal są punktem wyjścia dla poważnych rozważań filozoficznych. My przyjmujemy jednak postawę aksjomatyczną usprawiedliwioną mnogością zastosowań teorii opartej na tych nieintuicyjnych postulatach.

0.1.4 Postulaty

Założymy więc, iż

- Stan cząstki kwantowej o masie m jest opisywany funkcją $\Psi(\mathbf{r}, t) : \mathbb{R}^4 \mapsto \mathbb{C}$, którą nazywamy funkcją falową.
- Interpretację fizyczną nadajemy jedynie rzeczywistej wielkości $\Psi^* \Psi$, którą interpretujemy jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w położeniu \mathbf{r} w danej chwili t , tj.

$$P_D(t) = \iiint_D \Psi^* \Psi d^3\mathbf{r}$$

jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w obszarze D w chwili t .

- Przy braku „zewnętrznej ingerencji” w układ funkcja Ψ spełnia równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

- Ingerencja w układ powoduje kolaps funkcji falowej, który utrzymuje się tak długo, jak długo obecna jest „zewnętrzna ingerencja” i objawia się nieciągłą zmianą gęstości prawdopodobieństwa do postaci funkcji delta Diraca

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$

gdzie \mathbf{r}_0 jest zmierzonym położeniem cząstki.

- Po zaprzestaniu ingerencji funkcja falowa znów ewoluuje zgodnie z równaniem Schrödingera, przy czym warunki brzegowe są dane przez jej postać w stanie kolapsu.
- [Postulat o wartości oczekiwanej](#) [*wyjaśnienie dalej*]
- [Postulat o uogólnionej interpretacji statystycznej](#) [*wyjaśnienie dalej*]

0.1.5 Normalizacja

Przyjmując interpretację statystyczną, musimy mieć pewność, iż funkcja falowa jest unormowana dla wszystkich chwil t , tj. dla każdego t zachodzi

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi d^3 \mathbf{r} = 1.$$

Zauważmy, iż jeśli Ψ spełnia równanie Schrödingera to $\Psi' = \alpha \Psi$ dla pewnej liczby zespolonej α również je spełnia. W takim razie szukamy stałej $\alpha \in \mathbb{C}$ takiej, że dla danego rozwiązania równania Schrödingera Ψ funkcja $\alpha \Psi$ spełniała warunek unormowania. Jeśli dla danej Ψ nie jest to możliwe to taką funkcję falową nazywamy nienormowalną i odrzucamy jako niezgodną z interpretacją Borna. Jednocześnie powyższa całka nie może być zależna od chwili t , w której ją obliczamy. Na szczęście można udowodnić, iż tak właśnie jest. Istotnie

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi d^3 \mathbf{r} = \iiint_{\mathbb{R}^3} \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d^3 \mathbf{r}.$$

Jeśli Ψ spełnia równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

to biorąc sprzężenie zespolone obu stron równości otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \left[+\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V \right] \Psi^*,$$

przy czym założyliśmy tutaj, iż $V \in \mathbb{R}$. W takim razie

$$\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*).$$

Korzystając z drugiej tożsamości Greena mamy więc

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial(\Psi^* \Psi)}{\partial t} d^3 \mathbf{r} = \frac{i\hbar}{2m} \oint_{\partial \mathbb{R}^3} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \cdot d\mathbf{S}$$

ale ze względu na fakt, iż przy $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ funkcja falowa musi dążyć do 0 (aby była normowalna) całka po prawej jest po prostu równa 0 ■

Zauważmy jeszcze, iż w przypadku ograniczonego obszaru $D \subset \mathbb{R}^3$ mamy z powyższego

$$\frac{dP_D}{dt} = -\frac{\hbar}{2mi} \oint_{\partial D} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \cdot d\mathbf{S},$$

czyli interpretując wielkość $\mathbf{J} := \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$ jako gęstość prądu prawdopodobieństwa, widzimy, iż spełnione jest równanie ciągłości

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t},$$

gdzie oczywiście $\rho = \Psi^* \Psi$.

Jeśli $V \in \mathbb{C}$ i oznaczmy $V = \alpha + i\beta$ to z faktu, iż Ψ spełnia równanie Schrödingera mamy

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + (\alpha - i\beta) \Psi^* = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t},$$

skąd

$$\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) + \frac{2\beta}{\hbar} \Psi^* \Psi.$$

W takim razie otrzymujemy

$$\frac{dP}{dt} = \iiint_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial(\Psi^* \Psi)}{\partial t} d^3 \mathbf{r} = \frac{2\beta}{\hbar} \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi d^3 \mathbf{r}.$$

W takim przypadku prawdopodobieństwo P znalezienia cząstki gdziekolwiek w przestrzeni nie jest stałe równe 1, tylko maleje (dla $\beta < 0$) zgodnie ze wzorem

$$P(t) = \exp \left\{ \frac{2\beta}{\hbar} t \right\}.$$

W takim przypadku opisujemy niestabilną cząstkę, która rozpada się po upływie jej czasu życia $\tau = -\frac{1}{2}\hbar\beta^{-1}$.

0.1.6 Operatory i wartość oczekiwana

- Wartość oczekiwaną (wartość średnią) funkcji $f(x)$ przy jednowymiarowym rozkładzie prawdopodobieństwa danym funkcją gęstości $\rho(x)$ definiujemy jako

$$\langle f \rangle := \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x) dx.$$

- Odchylenie standardowe σ funkcji $f(x)$ dla rozkładu prawdopodobieństwa danego funkcją gęstości $\rho(x)$ definiujemy jako

$$\sigma_f := \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2} = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}.$$

Wielkość σ^2 nazywamy wariancją.

W mechanice kwantowej interpretację statystyczną rozszerzamy dodatkowo o postulat (który nazwiemy „postulatem o wartości oczekiwanej”), iż wartość oczekiwaną mierzalnej podstawowej wielkości dynamicznej (np. x , p_x , H) zależnej od położenia i pędu $Q(x, p)$ obliczamy jako

$$\langle Q \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \left[\hat{Q} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \Psi \, d^3 \mathbf{r},$$

gdzie \hat{Q} jest operatorem kwantowo-mechanicznym powstałym z wielkości dynamicznej Q przez podstawienie $p_x \mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ (analogicznie dla p_y , p_z) i $x \mapsto x$ (analogicznie dla y , z). Operator \hat{p} nazywamy operatorem pędu, natomiast operator \hat{x} – operatorem położenia. Wartość oczekiwana $\langle Q \rangle$ określa średnią z pomiarów wielkości dynamicznej Q na wielu oddzielnych cząstkach (układach) opisywanych daną funkcją falową Ψ (mówimy o cząstkach znajdujących się w stanie Ψ).

Uwaga! Przy definiowaniu operatora oprócz podania wyniku jego działania na funkcję falową Ψ należy podać jego dziedzinę tj. zbiór funkcji falowych (np. $L^2_{\mathbb{C}}[\mathbb{R}]$) na które działa.

Mówimy, iż pewne dwa operatory \hat{A} i \hat{B} komutują wtedy i tylko wtedy, gdy zachodzi

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi) = \hat{B}(\hat{A}\Psi).$$

Komutatorem operatorów \hat{A} i \hat{B} nazywamy operator $[\hat{A}, \hat{B}]$ zdefiniowany jako

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

Łatwo pokazać, iż $[x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}] = i\hbar$. Zależność tę nazywamy kanoniczną relacją komutacyjną.

Dla dowolnych operatorów \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} zachodzi

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

0.2 Formalizm

Podstawowymi wielkościami w mechanice kwantowej są funkcje falowe Ψ , które reprezentują stan układu oraz operatory \hat{Q} , które reprezentują tzw. obserwable, czyli mierzalne, podstawowe wielkości dynamiczne. Ze względu na warunek normalizacji

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi \, d^3 \mathbf{r} = 1 < +\infty$$

funkcje falowe reprezentujące fizycznie realizowalne stany należą do zbioru funkcji zespolonych całkowalnych z kwadratem modułu, który oznaczamy

$$L^2_{\mathbb{C}}[D] := \left\{ \Psi(\mathbf{r}) : D \mapsto \mathbb{C} \mid \iiint_D |\Psi|^2 \, d^3 \mathbf{r} < +\infty \right\},$$

gdzie D jest dowolnym podzbiorem \mathbb{R}^3 , w szczególności $D = \mathbb{R}^3$.

0.2.1 Definicje i podstawowe twierdzenia

- Można udowodnić, iż $(L^2_{\mathbb{C}}[D], \mathbb{C}, +, \cdot)$ jest przestrzenią wektorową. Elementami tej przestrzeni wektorowej są funkcje $\Psi \in L^2_{\mathbb{C}}[D]$, które będziemy czasami oznaczać $|\Psi\rangle$.
- Definiujemy iloczyn wewnętrzny wektorów $|\Psi_1\rangle$, $|\Psi_2\rangle$ jako

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle := \iiint_D \Psi_1^* \Psi_2 \, d^3 \mathbf{r}.$$

Można udowodnić, iż para $((L^2_{\mathbb{C}}[D], \mathbb{C}, +, \cdot), \langle \cdot | \cdot \rangle)$ jest przestrzenią unitarną i zupełną, czyli jest przestrzenią Hilberta (będziemy ją oznaczać \mathbb{L}^2).

- Mówimy, iż funkcja Ψ jest unormowana iff $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.
- Zbiór funkcji $\{\Psi_n\} \subset L^2_{\mathbb{C}}[D]$ nazywamy ortonormalnym iff $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, gdzie δ_{ij} oznacza deltę Kroneckera.
- Zbiór funkcji $\{\Psi_n\} \subset L^2_{\mathbb{C}}[D]$ nazywamy zupełnym iff dowolną funkcję $\Psi \in L^2_{\mathbb{C}}[D]$ można przedstawić jako uogólniony szereg Fouriera względem ciągu (Ψ_n)

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n.$$

Jeśli $\{\Psi_n\}$ jest ortonormalny i zupełny to współczynniki c_n są dane przez

$$c_n = \langle \Psi_n | \Psi \rangle.$$

- Wartość oczekiwana obserwabli Q wyrażona za pomocą iloczynu wewnętrznego wynosi

$$\langle Q \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle.$$

- Dziedziną operatora \hat{Q} reprezentującego obserwabli Q jest zbiór $\ell \subseteq L^2_{\mathbb{C}}[D]$ taki, że $\forall \Psi \in \ell : \hat{Q}\Psi \in L^2_{\mathbb{C}}[D]$.

- Sprzężeniem hermitowskim operatora liniowego \hat{Q} nazywamy operator \hat{Q}^\dagger taki, że dla dowolnych funkcji $\Psi_1, \Psi_2 \in L^2_{\mathbb{C}}[D]$

$$\langle \Psi_1 | \hat{Q} \Psi_2 \rangle = \langle \hat{Q}^\dagger \Psi_1 | \Psi_2 \rangle.$$

- Operatorem hermitowskim (samosprężonym) nazywamy operator \hat{Q} taki, że $\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$, którego dziedzina pokrywa się z dziedziną operatora do niego sprzężonego.
- Operator \hat{Q} reprezentujący mierzalną, podstawową wielkość dynamiczną Q musi być operatorem hermitowskim, gdyż $\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^*$.

0.2.2 Stany zdeterminowane i widmo operatora

Stanem zdeterminowanym dla obserwabli Q nazywamy stan Ψ , dla którego zachodzi

$$\sigma_Q^2 = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = 0,$$

czyli w takim stanie każdy pomiar wielkości Q da tę samą wartość $\lambda = \langle Q \rangle$. Z powyższego

$$0 = \langle \Psi | (\hat{Q} - \lambda)^2 \Psi \rangle = \langle (\hat{Q} - \lambda) \Psi | (\hat{Q} - \lambda) \Psi \rangle,$$

gdzie skorzystałem z faktu, iż $\hat{q} = \hat{Q} - \lambda$ jest hermitowski, więc $\langle \Psi | \hat{q}(\hat{q}\Psi) \rangle = \langle \hat{q}\Psi | \hat{q}\Psi \rangle$. W takim razie stan zdeterminowany Ψ spełnia równanie własne

$$\hat{Q}\Psi = \lambda\Psi.$$

Liczbę λ nazywamy wartością własną (eigenvalue). Widmem operatora nazywamy zbiór wszystkich wartości własnych operatora, tj. zbiór wszystkich takich liczb λ , iż istnieje pewien wektor $|\Psi\rangle \neq |0\rangle$ spełniający równanie własne dla tej eigenvalue. Każdy wektor $|\Psi\rangle \neq |0\rangle$ spełniający równanie własne dla pewnej wartości własnej λ nazywamy wektorem własnym (eigenvector) operatora \hat{Q} odpowiadającym wartości własnej λ .

- Widmo dyskretne. Jeśli widmo operatora jest zbiorem przeliczalnym, to nazywamy je dyskretnym.
- Widmo ciągłe. Jeśli widmo operatora jest zbiorem nieprzeliczalnym, to nazywamy je ciągłym.

Uwaga! Jeśli widmo operatora \hat{Q} jest ciągłe to funkcje własne $|\Psi\rangle$ nie są normowalne i nie należą do \mathbb{L}^2 ani nie reprezentują fizycznie realizowalnych stanów dlatego należy się z nimi bardzo ostrożnie obcho-
dzić.

0.2.3 Uogólniona interpretacja statystyczna

Pomiar obserwabli Q reprezentowanej przez operator \hat{Q} posiadający **widmo dyskretne** zawsze zwróci jedną z wartości własnych tego operatora. Prawdopodobieństwo uzyskania określonej wartości własnej λ_n dla cząstki w stanie Ψ jest równe

$$|c_n|^2, \quad c_n = \langle \Psi_n | \Psi \rangle,$$

gdzie $|\Psi_n\rangle$ jest unormowanym wektorem własnym odpowiadającym λ_n , przy czym zachodzi

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1.$$

Pomiar obserwabli Q reprezentowanej przez operator \hat{Q} posiadający **widmo ciągłe** może zwrócić dowolną wartość własną q należącą do widma, ale prawdopodobieństwo uzyskania wartości własnej z zakresu $(q, q + dq)$ jest ściśle określone i wynosi

$$|c(q)|^2 dq, \quad c(q) = \langle e_q | \Psi \rangle,$$

gdzie $|e_q\rangle$ jest unormowanym w sensie Diraca wektorem własnym. „Normalizacja” w sensie Diraca polega na takim pomnożeniu przez stałą $\alpha \in \mathbb{C}$ wektorów własnych e_q , że spełnione jest

$$|\alpha|^2 \iiint_{\mathbb{R}^3} e_{q_1}^*(\mathbf{r}) e_{q_2}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta(q_1 - q_2)$$

dla dowolnych wartości własnych q_1, q_2 , przy czym $\delta(q_1 - q_2)$ jest deltą Diraca.

Operatorem \hat{Q} jest zwykle operator Hamiltona $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})$ i jeśli posiada on widmo dyskretne, to wartości własne określają dozwolone energie układu natomiast współczynniki $|c_n|^2$ – prawdopodobieństwa uzyskania w wyniku pomiaru energii jednej z wartości dozwolonych, jeśli cząstka jest w pewnej superpozycji stanów własnych Ψ_n .

0.2.4 Ogólna zasada nieoznaczoności

Rozważmy pewne dwie obserwabli A i B reprezentowane przez operatory samosprężone \hat{A} i \hat{B} . Oznaczmy $a = \langle A \rangle, b = \langle B \rangle$ (są to rzeczywiste funkcje czasu). Obliczmy wariancje σ_A^2, σ_B^2

$$\sigma_A^2 = \langle (A - a)^2 \rangle = \langle \Psi | (\hat{A} - a)^2 \Psi \rangle = \langle (\hat{A} - a) \Psi | (\hat{A} - a) \Psi \rangle$$

$$\sigma_B^2 = \langle (B - b)^2 \rangle = \langle \Psi | (\hat{B} - b)^2 \Psi \rangle = \langle (\hat{B} - b) \Psi | (\hat{B} - b) \Psi \rangle$$

Z nierówności Cauchy’ego–Schwarza, oznaczając $f = (\hat{A} - a)\Psi$ i $g = (\hat{B} - b)\Psi$ mamy

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq |\langle f|g \rangle|^2,$$

ale dla dowolnej liczby zespolonej $z = x + iy$

$$|z|^2 = x^2 + y^2 \geq y^2 = \left(\frac{z - z^*}{2i} \right)^2.$$

W takim razie

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} [\langle f|g \rangle - \langle g|f \rangle] \right)^2,$$

skąd po prostych obliczeniach otrzymujemy

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle C \rangle \right)^2,$$

gdzie $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$. Jeśli operatory \hat{A} i \hat{B} komutują, to powyższy związek nie nakłada żadnych ograniczeń; w przeciwnym wypadku iloczyn wariancji musi spełniać określoną nierówność. Dla $A = x$ i $B = p_x$ odzwierciedlamy zasadę nieoznaczoności Heisenberga

$$\sigma_x \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Wielkości σ_x i σ_{p_x} charakteryzują rozrzut mierzonych wartości pędu i położenia wokół wartości średnich. Wielkości te są jednoznacznie wyznaczone przez funkcje falowe i nie należy ich utożsamiać ze zdolnościami rozdzielczą przyrządu.[...] Zdolności rozdzielcze przyrządów również nie podlegają żadnym teoretycznym ograniczeniom pod warunkiem, że mamy do czynienia z różnymi urządzeniami do pomiaru położenia i pędu. Jeżeli jednak tak jak w przypadku [mikroskopu Heisenberga](#), chcemy dokonać jednoczesnego pomiaru położenia i pędu za pomocą jednego przyrządu, to zdolności rozdzielcze pomiaru położenia i pędu będą ograniczone związkiem Heisenberga ($\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$).

I. Białynicki-Birula, M. Cieplak, J. Kamiński,
„Teoria kwantów. Mechanika falowa.”

0.2.5 Zasada nieoznaczoności energii–czasu

Niech Q będzie pewną obserwabłą reprezentowaną przez samosprężony operator \hat{Q} . Obliczmy pochodną czasową

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right| \hat{Q} \Psi \rangle + \left\langle \Psi \right| \hat{Q} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle,$$

gdzie założyliśmy, iż dla operatora \hat{Q} zachodzi $\frac{\partial(\hat{Q}\Psi)}{\partial t} = \hat{Q} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$. Z równania Schrödingera mamy natomiast

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

skąd

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{Q} (\hat{H} \Psi) \rangle.$$

Ponieważ operatory \hat{Q} i \hat{H} są samosprężone więc $\langle \hat{H} \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} (\hat{Q} \Psi) \rangle$, skąd

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \langle F \rangle,$$

gdzie $\hat{F} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}]$. Równanie to nazywamy uogólnionym równaniem Ehrenfesta. Zauważmy, iż wartości oczekiwane spełniają pewnego rodzaju II zasadę Newtona. Istotnie $[\hat{H}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$ i analogicznie dla y, z , skąd

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \langle F \rangle,$$

gdzie $\hat{F} = -\frac{\partial V}{\partial x}$. Zauważmy również, iż jeśli V jest niezależne od czasu to z uogólnionego równania Ehrenfesta otrzymujemy rodzaj prawa zachowania energii

$$\frac{d\langle H \rangle}{dt} = 0,$$

gdyż $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$.

Korzystając z uogólnionej zasady nieoznaczoności i uogólnionego równania Ehrenfesta mamy więc

$$\sigma_H \sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right|.$$

Nierówność tę nazywamy zasadą nieoznaczoności energii–czasu.

0.3 Proste układy jednowymiarowe

Zajmiemy się teraz układami jednowymiarowymi, których potencjał jest rzeczywistą funkcją x tj. $V = V(x)$. Wówczas funkcja falowa spełnia równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Zgodnie z ogólną metodą separacji zmiennych poszukujemy rozwiązań separowalnych postaci $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$ co po podstawieniu daje

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt} = E,$$

gdzie na razie zakładamy, iż E jest pewną stałą zespoloną. Z powyższego widzimy, iż ogólne rozwiązanie separowalne ma postać

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar},$$

gdzie czynnik wykładniczy nazywamy czynnikiem oscylacyjnym, a funkcja $\psi(x)$ spełnia jednowymiarowe równanie Schrödingera niezależne od czasu postaci

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

Rozwiązania tej postaci nazywamy stanami ustalonymi. Stany ustalone mają wiele ważnych własności, które wymieniono poniżej.

- Wielkość E musi być rzeczywista. Istotnie założmy nie wprost, że $E = \alpha + i\beta$. Wówczas z warunku unormowania musimy mieć

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial(\Psi^*\Psi)}{\partial t} dx = \frac{2\beta}{\hbar} e^{2\beta t/\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi dx \equiv 0,$$

skąd $\beta = 0$.

- Wartość oczekiwana dowolnej wielkości Q nie zależy od czasu. Istotnie $\Psi^*\Psi = \psi^*\psi$, więc

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* [\hat{Q}] \psi dx.$$

Również prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze $[a, b]$ jest niezależne od czasu

$$P_{ab} = \int_a^b \psi^*\psi dx.$$

- Stan ustalony jest stanem o określonej energii całkowitej (inaczej stanem zdeteminowanym operatorem Hamiltona). Istotnie wartość oczekiwana energii całkowitej (hamiltonianu) wynosi

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi dx \\ &= E \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi dx = E, \end{aligned}$$

natomiast wariancja hamiltonianu wynosi

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0,$$

czyli każdy pomiar energii układu daje tę samą wartość E . Z powyższego widzimy, iż stała E ma naturalną interpretację energii całkowitej układu (co tłumaczy oznaczenie).

- Zawsze możemy skonstruować rzeczywiste rozwiązanie $\psi \in \mathbb{R}$ niezależnego od czasu równania Schrödingera. Istotnie, jeśli $\psi \in \mathbb{C}$ i $\psi = u + iv$ to zarówno u , jak i v spełniają niezależne od czasu równania Schrödingera, więc ψ^* również je spełnia. W takim razie ze względu na liniowość funkcja $\psi' = \psi + \psi^* \in \mathbb{R}$ także je spełnia.
- Warunkiem koniecznym na unormowanie stanu ustalonego jest warunek, aby energia całkowita E była większa od $\min\{V(x)\}$.

W dalszej części rozwiążemy standardowe jednowymiarowe układy kwantowe.

0.3.1 Stany związane i rozproszeniowe

Niech $V(x)$ będzie jednowymiarowym potencjałem.

- Jeśli $E < V(-\infty)$ i $E < V(+\infty)$ to stan ustalony będący rozwiązaniem równania Schrödingera dla tego potencjału nazywamy stanem związanym.
- Jeśli natomiast $E > V(-\infty)$ lub $E > V(+\infty)$ to stan taki nazywamy stanem rozproszeniowym.

0.3.2 Cząstka swobodna

W przypadku cząstki swobodnej mamy $V(x) \equiv 0$, zatem ψ spełnia równanie

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi,$$

którego rozwiązaniem ogólnym jest (możemy przyjąć $E > 0$)

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

gdzie $k := \sqrt{2mE/\hbar^2}$ i $A, B \in \mathbb{C}$. Stanem ustalonym jest więc

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{k^2\hbar}{2m}t)} + Be^{i(-kx - \frac{k^2\hbar}{2m}t)}.$$

Zauważmy, że takie rozwiązanie nie jest normowane, czyli zgodnie z interpretacją Borna cząstka swobodna nie może istnieć w stanie ustalonym. Jednocześnie nie mamy żadnych warunków na k , więc ze względu na liniowość równania Schrödingera możemy skonstruować rozwiązanie ogólne

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(k) e^{i(kx - \frac{k^2\hbar}{2m}t)} dk,$$

którego unormowanie jest już możliwe. Rozwiązanie tej postaci nazywamy paczką falową. Aby znaleźć funkcję $\Lambda(k)$ dla zadanego kształtu początkowego $\Psi(x, 0)$, korzystamy z twierdzenia Plancherela

$$\begin{aligned} \Psi(x, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Lambda(k) e^{ikx} dk \\ &\quad \Updownarrow \\ \Lambda(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \end{aligned}$$

Funkcję $\Lambda(k)$ nazywamy transformatą Fouriera funkcji $\Psi(x, 0)$.

Jako przykład rozwiążmy zagadnienie początkowe cząstki swobodnej dla

$$\Psi(x, 0) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\epsilon}} & , x \in [-\epsilon; \epsilon] \\ 0 & , x \in (-\infty; -\epsilon) \cup (\epsilon; \infty) \end{cases}.$$

Oczywiście taka funkcja jest już unormowana, więc mamy

$$\Lambda(k) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\epsilon}} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} e^{ikx} dx = \frac{\sin(k\epsilon)}{k\sqrt{\pi\epsilon}},$$

skąd poszukiwane rozwiązanie to

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2\epsilon}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(k\epsilon)}{k} e^{i(kx - \frac{\hbar}{2m}k^2t)} dk.$$

0.3.3 Nieskończona kwadratowa studnia potencjału

Rozważmy potencjał

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } x \in [0; a] \\ +\infty, & \text{dla pozostałych } x \end{cases}.$$

Oczywiście dla $x \notin [0; a]$ $\psi \equiv 0$, natomiast dla $x \in [0; a]$ ψ spełnia równanie cząstki swobodnej, zatem dostajemy rozwiązanie

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin(kx) + B \cos(kx), & \text{dla } x \in [0; a] \\ 0, & \text{dla pozostałych } x \end{cases}$$

gdzie $k := \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Funkcja ψ musi oczywiście być ciągła (bo musi być różniczkowalna), więc $\psi(0) = \psi(a) = 0$, skąd $B = 0$ i otrzymujemy warunek

$$k = \frac{n\pi}{a},$$

gdzie $n \in \mathbb{N}$. Zauważmy, iż w takim razie cząstka w studni nie może przyjmować dowolnej wartości energii całkowitej, a jedynie wartości dane wzorem

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}.$$

Nazywamy to kwantyzacją energii. Jednocześnie z warunku unormowania

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1,$$

skąd $A = \pm\sqrt{2/a}$. Otrzymujemy zatem rozwiązanie na n -ty stan ustalony

$$\Psi_n(x, t) = \pm\sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Stan Ψ_1 nazywamy stanem podstawowym, natomiast pozostałe stany stanami wzbudzonymi (oczywiście dla $n = 0$ otrzymujemy nienormowane rozwiązanie). Rozwiązanie ogólne jest zatem dane w postaci szeregu

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n,$$

gdzie $c_n \in \mathbb{C}$ są stałymi współczynnikami. Dla zadanego $\Psi(x, 0)$ zadanie polega na znalezieniu współczynników rozwinięcia $\Psi(x, 0)$ w szereg Fouriera sinusów w przedziale $(0; a)$

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{a}} c_n \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

0.3.4 Oscylator harmoniczny

Rozważmy teraz problem oscylatora harmonicznego o potencjale

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$

Poszukujemy rozwiązania równania różniczkowego

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right] \psi = E\psi,$$

gdzie zgodnie z ogólnym twierdzeniem $E > 0$. Wprowadźmy operatory drabinkowe \hat{A}_+ i \hat{A}_- zdefiniowane jako

$$\hat{A}_{\pm} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left[\mp \hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right].$$

Obliczmy wielkości $\hat{A}_+(\hat{A}_-\psi)$ i $\hat{A}_-(\hat{A}_+\psi)$

$$\begin{aligned} \hat{A}_+(\hat{A}_-\psi) &= \frac{1}{2\hbar m\omega} \left\{ -\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} + m^2\omega^2 x^2 \psi - m\omega\hbar\psi \right\} \\ \hat{A}_-(\hat{A}_+\psi) &= \frac{1}{2\hbar m\omega} \left\{ -\hbar^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} + m^2\omega^2 x^2 \psi + m\omega\hbar\psi \right\} \end{aligned}$$

W takim razie możemy zapisać

$$\begin{aligned} \hat{A}_+(\hat{A}_-\psi) &= \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \psi \\ \hat{A}_-(\hat{A}_+\psi) &= \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \psi \end{aligned},$$

gdzie oba równania są równoważne niezależnemu od czasu równaniu Schrödingera. Jeśli teraz zadziałamy operatorem odpowiednio \hat{A}_- na pierwsze i \hat{A}_+ na drugie równanie to otrzymamy (oznaczając $\psi_- := \hat{A}_-\psi$ i $\psi_+ := \hat{A}_+\psi$)

$$\begin{aligned} \hat{A}_-(\hat{A}_+\psi_-) &= \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \psi_- = \left(\frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \psi_- \\ \hat{A}_+(\hat{A}_-\psi_+) &= \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \psi_+ = \left(\frac{E + \hbar\omega}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \psi_+ \end{aligned}$$

Widzimy więc, iż jeśli ψ spełnia równanie Schrödingera niezależne od czasu z energią E to $\hat{A}_+\psi$ i $\hat{A}_-\psi$ również je spełniają z energiami odpowiednio $E + \hbar\omega$ i $E - \hbar\omega$. Jeżeli znaleźlibyśmy dowolne rozwiązanie ψ_0 , to możemy wówczas skonstruować nieskończone ciągi rozwiązań przez stosowanie operatorów drabinkowych. Rozwiązanie to można zgadnąć w postaci

$$\psi_0(x) = c_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}.$$

Rozwiązanie to odpowiada stanowi podstawowemu o energii (po podstawieniu do równania Schrödingera) $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Stałą c_0 wyznaczamy z warunku

unormowania i wynosi $c_0 = (m\omega/\hbar\pi)^{1/4}$. Rozwiązanie $\psi_n(x)$ o energii $E_0 + n\hbar\omega$ uzyskujemy poprzez n -krotne zastosowanie operatora \hat{A}_+ . Wprowadzając bezwymiarową wielkość

$$\xi := x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

możemy zapisać

$$\psi_n(\xi) = c_n \left\{ \left[\xi - \frac{d}{d\xi} \right]^n e^{-\xi^2/2} \right\} = c_n e^{-\xi^2/2} \mathcal{H}_n(\xi),$$

gdzie wprowadziliśmy tzw. wielomiany Hermite'a \mathcal{H}_n zdefiniowane jako

$$\mathcal{H}_n(z) := e^{z^2/2} \left\{ \left[z - \frac{d}{dz} \right]^n e^{-z^2/2} \right\}.$$

Rozwiązanie oscylatora harmonicznego w n -tym stanie ustalonym ma więc postać

$$\Psi_n(x, t) = c_n e^{-\xi^2/2} \mathcal{H}_n(\xi) e^{-iE_n t/\hbar},$$

gdzie

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Obliczmy prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w stanie podstawowym oscylatora harmonicznego w obszarze klasycznie zabronionym tj. poza przedziałem $[-\sqrt{\hbar/m\omega}; +\sqrt{\hbar/m\omega}]$ odpowiadającym obszarowi klasycznego oscylatora o energii E tj. $[-\sqrt{2E/m\omega^2}; +\sqrt{2E/m\omega^2}]$. Mamy

$$P = 2c_0^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_1^\infty e^{-\xi^2} d\xi \approx 0.157.$$

0.3.5 Rozpraszanie na barierze potencjału

Rozważmy potencjał

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x \in [-a; a] \\ 0, & x \notin [-a; a] \end{cases},$$

gdzie $V_0 > 0$. Zgodnie z ogólnym twierdzeniem $E > 0$ oraz potencjał ten dopuszcza jedynie stany rozproszeniowe. Dla $x \in (-\infty; -a)$ rozwiązaniem separowalnym jest oczywiście nienormowalna funkcja falowa cząstki swobodnej

$$\psi_1(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx},$$

gdzie $k := \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Analogicznie dla $x \in (a; \infty)$

$$\psi_3(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx},$$

Dla $x \in (-a; a)$ otrzymujemy natomiast równanie

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

Aby zaprezentować zjawisko tunelowania, przyjmijmy $V_0 > E$. Wówczas rozwiązaniem jest

$$\psi_2(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x},$$

gdzie $\kappa := \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. W takim razie

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x \in (-\infty; -a) \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}, & x \in (-a; a) \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x \in (a; \infty) \end{cases}$$

Z ciągłości ψ i jej pierwszej pochodnej (co wynika z warunku, iż ψ musi być dwukrotnie różniczkowalna) mamy

$$\begin{aligned} \psi_1(-a) &= \psi_2(-a), & \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{-a} &= \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{-a}, \\ \psi_2(+a) &= \psi_3(+a), & \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{+a} &= \left. \frac{d\psi_3}{dx} \right|_{+a}, \end{aligned}$$

Założmy, iż $G = 0$, wówczas otrzymujemy warunki

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{-\kappa a} + De^{\kappa a} \\ Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} &= Fe^{ika} \\ Ae^{-ika} - Be^{ika} &= \frac{\kappa}{ik} (Ce^{-\kappa a} - De^{\kappa a}) \\ Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a} &= \frac{ik}{\kappa} Fe^{ika} \end{aligned}$$

skąd

$$\begin{aligned} Ce^{\kappa a} &= \frac{1}{2} Fe^{ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa} \right) \\ De^{-\kappa a} &= \frac{1}{2} Fe^{ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa} \right) \\ 2Ae^{-ika} &= Ce^{-\kappa a} \left(1 + \frac{\kappa}{ik} \right) + De^{\kappa a} \left(1 - \frac{\kappa}{ik} \right) \\ 2Be^{ika} &= Ce^{-\kappa a} \left(1 - \frac{\kappa}{ik} \right) + De^{\kappa a} \left(1 + \frac{\kappa}{ik} \right) \end{aligned}$$

Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} 2Ae^{-ika} &= Fe^{ika} \left\{ 2 \cosh(2\kappa a) + i \frac{\kappa^2 - k^2}{k\kappa} \sinh(2\kappa a) \right\} \\ 2Be^{ika} &= -i Fe^{ika} \frac{\kappa^2 + k^2}{\kappa k} \sinh(2\kappa a) \end{aligned}$$

Wyraziliśmy, więc wszystkie amplitudy przez amplitudę F i stałe k, κ . Współczynniki $T, R \in \mathbb{R}$ zdefiniowane jako

$$T := \frac{|F|^2}{|A|^2}, \quad R := \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

nazywamy odpowiednio współczynnikiem przenikania i współczynnikiem odbicia. Po podstawieniu dostajemy

$$\begin{aligned} T &= \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(2\kappa a)} \\ R &= \frac{|B|^2}{|F|^2} \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{\frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(2\kappa a)}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \sinh^2(2\kappa a)} \end{aligned}$$

Zauważmy, że $\boxed{T + R = 1}$. Współczynniki te możemy interpretować jako przybliżone prawdopodobieństwa przenikania i odbicia na barierze cząstek o energiach zbliżonych do E (ponieważ cząstki te nie występują w stanach ustalonych, więc nie mają dobrze określonej energii). Oczywiście znalezione rozwiązania w stanie ustalonym są нефизyczne, gdyż nie można ich unormować.

0.3.6 Macierze M i S

Powyższe obliczenia dla szczególnej postaci bariery można uogólnić na arbitralną barierę $V(x)$ ograniczoną do pewnego przedziału $[a; b]$. Wówczas poza barierą rozwiązaniem równania Schrödingera jest

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} \end{cases},$$

gdzie $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, $A, B, F, G \in \mathbb{C}$. Natomiast wewnątrz bariery

$$\psi(x) = Cf_1(x) + Df_2(x),$$

gdzie f_1, f_2 są pewnymi liniowo niezależnymi rozwiązaniami równania Schrödingera w przedziale $[a; b]$. Możemy również bez straty ogólności założyć $f_1, f_2 \in \mathbb{R}$. Z warunków brzegowych mamy

$$\begin{aligned}
2Fe^{+ikb} &= C \left(f_1(b) + \frac{1}{ik} f'_1(b) \right) + D \left(f_2(b) + \frac{1}{ik} f'_2(b) \right) \\
2Ge^{-ikb} &= C \left(f_1(b) - \frac{1}{ik} f'_1(b) \right) + D \left(f_2(b) - \frac{1}{ik} f'_2(b) \right) \\
2Ae^{+ika} &= C \left(f_1(a) + \frac{1}{ik} f'_1(a) \right) + D \left(f_2(a) + \frac{1}{ik} f'_2(a) \right) \\
2Be^{-ika} &= C \left(f_1(a) - \frac{1}{ik} f'_1(a) \right) + D \left(f_2(a) - \frac{1}{ik} f'_2(a) \right)
\end{aligned}$$

skąd

$$\begin{bmatrix} Be^{-ika} \\ Fe^{+ikb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ae^{+ika} \\ Ge^{-ikb} \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} Ae^{+ika} \\ Ge^{-ikb} \end{bmatrix},$$

gdzie S nazywamy macierzą rozpraszania lub po prostu S-macierzą. Jej elementy są dane przez

$$S = \frac{1}{\begin{vmatrix} \alpha_1^* & \alpha_2^* \\ \alpha_3 & \alpha_4 \end{vmatrix}} \begin{bmatrix} \begin{vmatrix} \alpha_1^* & \alpha_2^* \\ \alpha_3 & \alpha_4 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} \alpha_3^* & \alpha_4 \\ \alpha_4^* & \alpha_3 \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} \alpha_1^* & \alpha_1 \\ \alpha_2^* & \alpha_2 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \alpha_3 & \alpha_4 \end{vmatrix} \end{bmatrix},$$

gdzie

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= f_1(b) + \frac{1}{ik} f'_1(b), & \alpha_2 &= f_2(b) + \frac{1}{ik} f'_2(b) \\
\alpha_3 &= f_1(a) + \frac{1}{ik} f'_1(a), & \alpha_4 &= f_2(a) + \frac{1}{ik} f'_2(a)
\end{aligned}$$

Macierz ta informuje o amplitudach fal wychodzących z bariery (B i F) wyrażając je za pomocą amplitud fal wchodzących do bariery (A i G).

Macierz przejścia M definiujemy analogicznie przez relację

$$\begin{bmatrix} Fe^{+ikb} \\ Ge^{-ikb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ae^{+ika} \\ Be^{-ika} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} Ae^{+ika} \\ Be^{-ika} \end{bmatrix},$$

która pozwala określić amplitudy fal po jednej stronie bariery poprzez amplitudy fal po drugiej stronie bariery. Macierz ta posiada użyteczną własność, iż dla układu kilku barier o macierzach transformacji M_1, \dots, M_n macierz zastępcza (tj. określająca zależność między amplitudami fal po jednej stronie układu barier i amplitudami fal po drugiej stronie układu barier) ma postać

$$M = M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_n.$$

Oczywiście zachodzi

$$M = \frac{1}{S_{12}} \begin{bmatrix} -\det S & S_{22} \\ -S_{11} & 1 \end{bmatrix}.$$

0.3.7 Metoda numeryczna

Założmy, iż chcemy rozwiązać jednowymiarowe, niezależne od czasu równanie Schrödingera w przedziale $(a; b)$ z zadanymi warunkami brzegowym $\psi(a)$, $\psi(b)$. Podejściem numerycznym byłoby podzielenie przedziału $(a; b)$ na $N + 1$ równych części $(a; x_1)$, $(x_1; x_2)$, \dots , $(x_N; b)$, każdy o długości $\Delta x := x_{j+1} - x_j = |b - a|/(N + 1)$. Wówczas możemy zapisać równanie Schrödingera jako

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_{j+1} - 2\psi_j + \psi_{j-1}}{(\Delta x)^2} + V_j \psi_j = E \psi_j,$$

gdzie $\psi_j = \psi(x_j)$, $V_j = V(x_j)$, a wskaźnik $j \in \{1, 2, \dots, N\}$. Zauważmy, że otrzymamy wówczas układ równań

$$\begin{aligned}
& -\psi_0 + (v_1 + 2)\psi_1 - \psi_2 = \lambda\psi_1 \\
& -\psi_1 + (v_2 + 2)\psi_2 - \psi_3 = \lambda\psi_2 \\
& \vdots \\
& -\psi_{N-1} + (v_N + 2)\psi_N - \psi_{N+1} = \lambda\psi_N
\end{aligned}$$

który możemy zapisać w postaci macierzowej

$$\boxed{H\Psi = \lambda\Psi + \Psi_0},$$

gdzie

$$H = \begin{bmatrix} v_1 + 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & v_2 + 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & v_3 + 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & v_N + 2 \end{bmatrix}$$

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix}, \quad \Psi_0 = \begin{bmatrix} \psi_0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \psi_{N+1} \end{bmatrix}, \quad v_j = CV_j, \quad \lambda = CE,$$

gdzie $C = 2m(\Delta x)^2/\hbar^2$.

Jako przykład rozwiążemy „ręcznie” zagadnienie nieskończonej kwadratowej studni w sposób numeryczny. Ponieważ $\psi(0) = \psi(a) = 0$, więc otrzymujemy zagadnienie własne dla odwzorowania liniowego danego macierzą H . Przyjmijmy $N = 4$, wówczas wartości własne są dane pierwiastkami wielomianu $W(\lambda) =$

$\det(H - \lambda I)$, czyli

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2-\lambda & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2-\lambda & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = \\ = (\lambda^2 - 5\lambda + 5)(\lambda^2 - 3\lambda + 1) = 0.$$

Pierwiastkami tego wielomianu są w przybliżeniu liczby

$$\lambda \approx 0.38, 1.38, 2.62, 3.62.$$

Dozwolone energie wynoszą

$$E = \frac{\hbar^2 \lambda (N+1)^2}{2ma^2},$$

skąd otrzymujemy

$$\frac{E}{\hbar^2/2ma^2} \approx 9.5, 34.5, 65.5, 90.5.$$

Dla porównania właściwe wartości to w przybliżeniu $n^2\pi^2 \approx 9.9, 39.5, 88.8, 157.9$ dla $n = 1, 2, 3, 4$.

0.4 Proste układy trójwymiarowe

Zajmiemy się teraz układami przestrzennymi, których potencjał jest rzeczywistą funkcją położenia $V = V(\mathbf{r})$. Równanie Schrödingera ma postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

Zgodnie z ogólną metodą rozdzielania zmiennych poszukujemy rozwiązań postaci $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\phi(t)$, co po podstawieniu daje

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \Delta \psi + V = i\hbar \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt} = E,$$

skąd ogólnym rozwiązaniem stacjonarnym jest

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar},$$

gdzie funkcja ψ spełnia trójwymiarowe, niezależne od czasu równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi.$$

Wszystkie ogólne twierdzenia dotyczące stanów stacjonarnych podane przy układach jednowymiarowych obowiązują również w przypadku przestrzennym z odpowiednimi modyfikacjami wszelkich wzorów.

0.4.1 Nieskończona prostopadłościenna studnia potencjału

Rozważmy potencjał

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{dla } (x, y, z) \in [0; l_x] \times [0; l_y] \times [0; l_z] \\ \infty, & \text{dla pozostałych } (x, y, z) \end{cases}.$$

Oczywiście $\psi \equiv 0$ wszędzie poza obszarem „pudełka”. Aby rozwiązać niezależne od czasu równanie Schrödingera wewnątrz „pudełka” ponownie poszukamy rozwiązań separowalnych postaci $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$, co po podstawieniu daje

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2},$$

skąd oczywiście

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{dx^2} &= -\frac{2mE_x}{\hbar^2} X \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} &= -\frac{2mE_y}{\hbar^2} Y \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} &= -\frac{2mE_z}{\hbar^2} Z \end{aligned},$$

przy czym $E = E_x + E_y + E_z$ i ze względu na warunek unormowania $E_x, E_y, E_z > 0$. Otrzymujemy zatem rozwiązanie w stanie stacjonarnym

$$\Psi_{kln}(\mathbf{r}, t) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{l_x l_y l_z}} \sin\left(\frac{k\pi x}{l_x}\right) \sin\left(\frac{l\pi y}{l_y}\right) \sin\left(\frac{n\pi z}{l_z}\right) e^{-iE_{kln}t/\hbar},$$

gdzie $E_{kln} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{k^2}{l_x^2} + \frac{l^2}{l_y^2} + \frac{n^2}{l_z^2} \right)$ i $k, l, n \in \mathbb{Z}_+$.

0.4.2 Potencjały centralne i harmoniki sferyczne

Potencjałem centralnym nazywamy potencjał zależny jedynie od odległości r od środka układu współrzędnych tj. $V(\mathbf{r}) = V(r)$. Wówczas niezależne od czasu równanie Schrödingera zapisane w układzie współrzędnych sferycznych (r, θ, ϕ) ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right\} + V(r)\psi = E\psi.$$

Będziemy poszukiwali rozwiązań separowalnych postaci $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$. Po podstawieniu i pomnożeniu stronami przez r^2/RY otrzymujemy równanie

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (V(r) - E) =$$

$$= -\frac{1}{Y \sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\},$$

skąd

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (V(r) - E) = l(l+1)$$

$$\frac{1}{Y \sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = -l(l+1)$$

gdzie $l(l+1)$ jest pewną stałą. Widzimy, iż równanie na $Y(\theta, \phi)$ jest niezależne od konkretnej postaci potencjału. Okazuje się, iż l musi być nieujemną liczbą całkowitą, a rozwiązaniem równania kąowego są tzw. harmoniki sferyczne $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, gdzie $l = 0, 1, 2, \dots$ oraz $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Liczbę l nazywamy poboczną liczbą kwantową. Funkcje $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ to funkcje specjalne, których wszelkie własności można znaleźć w odpowiednich źródłach. Poniżej podajemy kilka pierwszych harmoników sferycznych

$$Y_{0,0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin \theta$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin \theta \cos \theta$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\phi} \sin^2 \theta$$

Harmoniki sferyczne są już unormowane tj.

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^* Y_{l,m} \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

W takim razie rozwiązanie w stanie stacjonarnym ma postać

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) e^{-iEt/\hbar},$$

przy czym, aby Ψ było unormowane

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R^* R Y_{l,m}^* Y_{l,m} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = 1$$

wystarczy, aby

$$\int_0^\infty R^* R r^2 dr = 1.$$

Wprowadźmy $u(r) = rR(r)$, wówczas równanie radialne ma postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \right] u = Eu,$$

które ma identyczną postać jak jednowymiarowe, niezależne od czasu równanie Schrödingera z „efektywnym” potencjałem

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

0.4.3 Atom wodoru

Rozważmy teraz uproszczony model atomu wodoru, w którym nieruchomy proton znajduje się w centrum, a wokół niego krąży elektron. Możemy uważać, iż elektron znajduje się w „zewnętrzny” polu kulombowskim o potencjale

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Musimy zatem rozwiązać równanie radialne

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \right] u = Eu,$$

gdzie m jest masą elektronu. Wprowadźmy operatory drabinkowe \hat{A}_\pm^l

$$\hat{A}_\pm^l := \frac{r_0}{\sqrt{2}} \left[\pm \frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \frac{1}{r_0(l+1)} \right],$$

gdzie

$$r_0 := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

jest tzw. promieniem Bohra, który wynika z modelu Bohra przez przyrównanie siły Coulomba do wzoru na siłę dośrodkową w ruchu po okręgu

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = \frac{L^2}{mr_0^3} = \frac{\hbar^2}{mr_0^3}.$$

Obliczmy wielkości $\hat{A}_+^l(\hat{A}_-^l u)$ i $\hat{A}_-^l(\hat{A}_+^l u)$

$$\begin{aligned}\hat{A}_+^l(\hat{A}_-^l u) &= \\ &= \frac{mr_0^2}{\hbar^2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{e^2 u}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2(l+1)(l+2)}{2mr^2} u \right\} + \frac{u}{2(l+1)^2} \\ \hat{A}_-^l(\hat{A}_+^l u) &= \\ &= \frac{mr_0^2}{\hbar^2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{e^2 u}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u \right\} + \frac{u}{2(l+1)^2}\end{aligned}$$

Szukamy rozwiązań równania radialnego dla różnych pobocznych liczb kwantowych przy jednakowej energii E . Jeśli u spełnia równanie radialne dla pobocznej liczby kwantowej l to zachodzi

$$\hat{A}_-^l(\hat{A}_+^l u) = \left(\frac{mr_0^2}{\hbar^2} E + \frac{1}{2(l+1)^2} \right) u$$

ale działając na to równanie operatorem \hat{A}_+^l i oznaczając $u_+ = \hat{A}_+^l u$ otrzymujemy

$$\hat{A}_+^l(\hat{A}_-^l u_+) = \left(\frac{mr_0^2}{\hbar^2} E + \frac{1}{2(l+1)^2} \right) u_+,$$

natomiast z tego równania wynika (po podstawieniu wyrażenia na $\hat{A}_+^l(\hat{A}_-^l u_+)$), iż $\hat{A}_+^l u$ spełnia równanie radialne dla pobocznej liczby kwantowej $l+1$ i jednakowej energii E , czyli znowu możemy zapisać, iż zachodzi

$$\hat{A}_-^{l+1}(\hat{A}_+^{l+1} u_+) = \left(\frac{mr_0^2}{\hbar^2} E + \frac{1}{2(l+2)^2} \right) u_+$$

i działając na to równanie operatorem \hat{A}_+^{l+1} oraz wykorzystując wyrażenie na $\hat{A}_+^{l+1}(\hat{A}_-^{l+1} u_+)$, otrzymujemy, iż $u_{++} = \hat{A}_+^{l+1} u_+ = \hat{A}_+^{l+1} \hat{A}_+^l u$ jest rozwiązaniem równania radialnego dla pobocznej liczby kwantowej $l+2$ i jednakowej energii E . Rozumowanie to możemy kontynuować, generując ciąg rozwiązań dla kolejnych pobocznych liczb kwantowych i ustalonej energii E . Analogiczne rozumowanie możemy przeprowadzić, działając operatorem opuszczającym \hat{A}_-^l tj. jeśli u jest rozwiązaniem równania radialnego dla pobocznej liczby kwantowej l i energii E to $\hat{A}_-^{l-1} u$ jest rozwiązaniem dla $l-1$ i E .

Aby wyznaczyć w powyższy sposób ciągu rozwiązań (u_l), musimy znać rozwiązanie równania radialnego dla jednej liczby kwantowej. Rozwiązanie to można zgadnąć dla pewnej liczby naturalnej n

$$U(r) = Cr^n e^{-r/nr_0}.$$

Zauważmy, iż dla ustalonego n zachodzi wówczas $\hat{A}_+^{n-1} U = 0$, czyli ciąg (u_l) jest skończony i $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (przy czym dolna wartość jest ograniczona 0 przez własności harmonik sferycznych). Jednocześnie, podstawiając to wyrażenie do równania radialnego dla $l = n-1$ otrzymujemy

$$E_n = - \left(\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \right) \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}.$$

Jest to słynny wzór Bohra określający dozwolone energie elektronu w atomie wodoru. Liczbę naturalną $n = 1, 2, 3, \dots$ nazywamy główną liczbą kwantową. Energia stanu podstawowego wynosi

$$E_1 = -1 \text{ Ry} \approx -13.6 \text{ eV}.$$

Główna liczba kwantowa określa energię elektronu i dla każdej z nich mamy n możliwych pobocznych liczb kwantowych l , z kolei dla każdej pobocznej liczby kwantowej mamy $2l+1$ możliwych tzw. magnetycznych liczb kwantowych m .

Rozwiązanie równania radialnego dla pobocznej liczby kwantowej l ma zatem postać

$$u_{nl}(r) = c_0 \left[\prod_{k=1}^{n-1-l} \hat{A}_-^{n-1-k} \right] \left(r^n e^{-\frac{r}{nr_0}} \right),$$

gdzie c_0 jest czynnikiem normalizującym, natomiast zapis Π oznacza symbolicznie wielokrotne zastosowanie odpowiednich operatorów obniżających

$$\left[\prod_{k=1}^{n-1-l} \hat{A}_-^{n-1-k} \right] f = \dots \hat{A}_-^{n-4} \hat{A}_-^{n-3} \hat{A}_-^{n-2} f.$$

W takim razie rozwiązanie w stanie ustalonym ma postać

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{c_0}{r} \left\{ \left[\prod_{k=1}^{n-1-l} \hat{A}_-^{n-1-k} \right] \left(r^n e^{-\frac{r}{nr_0}} \right) \right\} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}, t) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ oraz

$$E_n = -\frac{1 \text{ Ry}}{n^2}$$

$$\hat{A}_-^l := \frac{r_0}{\sqrt{2}} \left[-\frac{d}{dr} - \frac{l+1}{r} + \frac{1}{r_0(l+1)} \right]$$

W ogólności degeneracja (tj. liczba stanów o jednakowej energii) stanu oznaczonego n -tą główną liczbą kwantową wynosi

$$\text{dgn}(n) = 1 + (2 + 1) + (4 + 1) + \dots + (2n - 1) = n^2.$$

Zauważmy w szczególności, iż jest tylko jeden stan ustalony dla $n = 1$ (tzw. stan podstawowy)

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-r/r_0},$$

gdzie obliczono stałą normalizacji. Możemy obliczyć najbardziej prawdopodobną wartość r w stanie podstawowym przez proste różniczkowanie

$$\frac{d(|\Psi_{100}|^2 r^2)}{dr} = \frac{r e^{-2r/r_0}}{\pi r_0^4} (r_0 - r) = 0,$$

skąd najbardziej prawdopodobna wartość to r_0 . Możemy obliczyć również prawdopodobieństwo, iż elektron w stanie podstawowym znajduje się wewnątrz sfery o promieniu Bohra.

$$P = \frac{4}{r_0^3} \int_0^{r_0} e^{-2r/r_0} r^2 dr = \frac{e^2 - 5}{e^2} \approx 0.32.$$

Widmo wodoru. Atom wodoru w stanie ustalonym może zostać pobudzony np. światłem lub poprzez zderzenie z innym atomem. Może wówczas nastąpić emisja lub absorpcja promieniowania elektromagnetycznego. Atom wodoru przeskakuje wówczas do innego stanu stacjonarnego. Zgodnie ze wzorem Plancka energia kwantu promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości ω wynosi $E_\gamma = \hbar\omega$. W takim razie różnica energii atomu wodoru przy takim przejściu jest równa

$$\hbar\omega = E_1 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right).$$

Ponieważ $\omega = 2\pi c/\lambda$, więc długość fali emitowanego lub absorbowanego kwantu światła wynosi

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{2\pi c \hbar} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \mathcal{R} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right),$$

gdzie $\mathcal{R} \approx 1.097 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ jest stałą Rydberga, a powyższy wzór nazywamy wzorem Rydberga.

0.4.4 Operator momentu pędu

Oprócz położenia, pędu i hamiltonianu inną ważną obserwabłą (tj. mierzalną, podstawową wielkością dynamiczną) jest moment pędu. Aby uzyskać operatory momentu pędu $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ użyjemy standardowych podstawień $p_x \mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, ... do klasycznych wzorów na L_x, L_y, L_z

$$\begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y & \mapsto & \hat{L}_x = -i\hbar \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right] \\ L_y &= z p_x - x p_z & \mapsto & \hat{L}_y = -i\hbar \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ L_z &= x p_y - y p_x & \mapsto & \hat{L}_z = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \end{aligned}$$

Korzystając z tych wyrażeń, możemy wyprowadzić kanoniczne relacje komutacyjne dla operatorów momentu pędu

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y.$$

Zauważmy, iż w takim razie składowe momentu pędu są parami niekompatybilne, więc do każdej pary stosuje się uogólniona zasada nieoznaczoności.

Wprowadzamy dodatkowo operator kwadratu momentu pędu $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2.$$

Udowodnimy, iż operator \hat{L}^2 komutuje ze wszystkimi operatorami momentu pędu. Istotnie

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\ &= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = 0 \end{aligned}$$

i analogicznie dla \hat{L}_y, \hat{L}_z , czyli

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0.$$

W takim razie kwadrat momentu pędu i dowolna jego składowa są kompatybilne, czyli możemy utworzyć stan Ψ , dla którego rozmycie (odchylenie standardowe) tych dwóch wartości (tj. kwadratu momentu pędu i jednej wybranej składowej) jest dowolnie małe.

Można pokazać, iż widma operatorów $\hat{L}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ są dyskretne, a wartości własne wynoszą

$$\lambda_{L^2} = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda_{L_{x,y,z}} = \hbar m, \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

0.5 Ruch cząstki kwantowej w klasycznym polu elektromagnetycznym

0.5.1 Minimalne sprzężenie

W przypadku klasycznym ruch cząstki o masie m i ładunku e w polach $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ i $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ opisuje lagranżjan

$$L = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} - e(\varphi - \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}),$$

gdzie pola \mathbf{E} i \mathbf{B} są dane przez standardowe związki

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}.$$

Naturalnym (ale heurystycznym) uogólnieniem równania Schrödingera jest

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

gdzie operator Hamiltona skonstruujemy z klasycznego hamiltonianu dla naładowanej cząstki. Klasyczny hamiltonian jest równy (można go otrzymać z funkcji Lagrange'a przez przekształcenie Legendre'a $H = \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} - L$)

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\varphi,$$

gdzie $\mathbf{p} := \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}}$ jest pędem kanonicznym (uogólnionym). Teraz zastosujemy standardowe podstawienie, ale do pędu kanonicznego (!) tj. $\mathbf{p} \mapsto -i\hbar\nabla$, skąd otrzymujemy

$$\left[\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + e\varphi \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Takie wprowadzenie pól elektromagnetycznych do równania Schrödingera nazywamy minimalnym sprzężeniem. Poprawność tego równania dowodzą liczne doświadczalne potwierdzenia wniosków z niego płynących.

Musimy się jeszcze zastanowić, czy odpowiednie twierdzenia udowodnione w rozdziałach 1. i 2. pozostają słuszne, gdy Ψ ewoluje zgodnie z tym heurystycznym równaniem. Oczywiście postulaty (Borna, wartości oczekiwanej i o pomiarze obserwabli reprezentowanej przez operator o widmie dyskretnym) były zupełnie niezależne od równania ewolucji funkcji falowej. Również ogólna zasada nieoznaczoności, równanie Ehrenfesta i zasada nieoznaczoności energii-czasu zostały udowodnione dla ogólnego operatora \hat{H} .

Istotnie jest tylko jedno ogólne twierdzenie (wszystkie inne pozostają słuszne), do którego dowodu wykorzystaliśmy jawnie postać operatora Hamiltona tj. dowód zachowania całkowitego prawdopodobieństwa, który jest niezbędny, aby interpretacja Borna miała sens. Na szczęście okazuje się, iż dla powyższego heurystycznego równania całkowite prawdopodobieństwo jest również zachowane. Istotnie obliczmy

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi d^3\mathbf{r} = \iiint_{\mathbb{R}^3} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d^3\mathbf{r}.$$

Jeśli Ψ spełnia równanie Schrödingera

$$\frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \Delta \Psi + i\hbar e \Psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) + 2i\hbar e \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi + e^2 A^2 \Psi + e\varphi \Psi \right) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

to biorąc sprzężenie zespolone obu stron równości, otrzymujemy (zakładając, że φ i \mathbf{A} są rzeczywiste)

$$\frac{-1}{2m} \left(-\hbar^2 \Delta \Psi^* - i\hbar e \Psi^* (\nabla \cdot \mathbf{A}) - 2i\hbar e \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi^* + e^2 A^2 \Psi^* + e\varphi \Psi^* \right) = i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$$

skąd

$$\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \Delta \Psi - \Psi \Delta \Psi^*) + \frac{e}{m} \Psi^* \Psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e}{m} (\mathbf{A} \cdot \nabla (\Psi^* \Psi)).$$

Korzystając z drugiej i uogólnionej pierwszej tożsamości Greena otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^* \Psi d^3\mathbf{r} &= \oint\!\!\!\oint_{\partial\mathbb{R}^3} \left\{ \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) + \frac{e}{m} \Psi^* \Psi \mathbf{A} \right\} \cdot d\mathbf{S} \end{aligned}$$

ale prawa strona jest oczywiście równa 0, gdyż $\Psi \rightarrow 0$ dla $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, czyli funkcja falowa unormowana w pewnej chwili początkowej pozostaje unormowana podczas ewolucji zgodnie z powyższym równaniem Schrödingera dla cząstki naładowanej. Zauważmy jednak, iż wyrażenie na gęstość prądu prawdopodobieństwa jest teraz inne

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e}{m} \Psi^* \Psi \mathbf{A}.$$

0.5.2 Przekształcenie cechowania

Oczywistą własnością potencjałów $\varphi(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ jest fakt, iż nie są one wyznaczone jednoznacznie dla zadanych pól $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$. Istotnie, jeśli dla pól \mathbf{E} , \mathbf{B} zachodzi

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

i dokonamy przekształcenia cechowania postaci

$$\varphi' = \varphi - \frac{\partial\alpha}{\partial t}, \quad \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\alpha$$

dla pewnej funkcji $\alpha(\mathbf{r}, t)$, to zachodzi

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi' - \frac{\partial\mathbf{A}'}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}'.$$

Ponieważ jednak do równania Schrödingera wchodzi bezpośrednio potencjały, a nie pola więc równanie to powinno być niezmiennicze względem powyższego przekształcenia. Istotnie tak właśnie jest. Jeśli Ψ spełnia równanie

$$\left[\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + e\varphi \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

to $\Psi' = \Psi e^{ie\alpha/\hbar}$ spełnia równanie

$$\left[\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A}')^2 + e\varphi' \right] \Psi' = i\hbar \frac{\partial\Psi'}{\partial t}.$$

Ponieważ jednak globalny czynnik fazowy funkcji falowej nie zmienia wartości oczekiwanych ani prawdopodobieństw obserwacji, więc Ψ' reprezentuje ten sam stan układu co Ψ (należy jednak pamiętać, iż operator $-i\hbar\nabla$ reprezentuje teraz pęd kanoniczny natomiast obserwabłą jest pęd mechaniczny reprezentowany przez operator $-i\hbar\nabla - e\mathbf{A}$).

Niech \mathbf{p}_x , \mathbf{p}_y , \mathbf{p}_z oznaczają składowe pędu mechanicznego reprezentowane przez operatory

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - eA_x \\ \hat{\mathbf{p}}_y &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - eA_y \\ \hat{\mathbf{p}}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} - eA_z \end{aligned}$$

Zgodnie z uogólnionym równaniem Ehrenfesta

$$\frac{d\langle \mathbf{p}_x \rangle}{dt} = \langle F_x \rangle,$$

gdzie $\hat{F}_x = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x]$ oraz

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}_x^2 + \hat{\mathbf{p}}_y^2 + \hat{\mathbf{p}}_z^2) + e\varphi.$$

Obliczmy komutator

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x] = i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{1}{2m}[\hat{\mathbf{p}}_y^2, \hat{\mathbf{p}}_x] + \frac{1}{2m}[\hat{\mathbf{p}}_z^2, \hat{\mathbf{p}}_x],$$

ale

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{p}}_y, \hat{\mathbf{p}}_x] &= i\hbar e \left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) = -i\hbar e B_z \\ [\hat{\mathbf{p}}_z, \hat{\mathbf{p}}_x] &= i\hbar e \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = +i\hbar e B_y, \end{aligned}$$

skąd

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{p}}_y^2, \hat{\mathbf{p}}_x] &= -i\hbar e \hat{\mathbf{p}}_y B_z - i\hbar e B_z \hat{\mathbf{p}}_y \\ [\hat{\mathbf{p}}_z^2, \hat{\mathbf{p}}_x] &= +i\hbar e \hat{\mathbf{p}}_z B_y + i\hbar e B_y \hat{\mathbf{p}}_z \end{aligned}$$

W takim razie

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x] = i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{i\hbar e}{2m}(\hat{\mathbf{p}}_z B_y + B_y \hat{\mathbf{p}}_z - \hat{\mathbf{p}}_y B_z - B_z \hat{\mathbf{p}}_y)$$

i analogicznie przez permutację współrzędnych

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_y] &= i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{i\hbar e}{2m}(\hat{\mathbf{p}}_x B_z + B_z \hat{\mathbf{p}}_x - \hat{\mathbf{p}}_z B_x - B_x \hat{\mathbf{p}}_z) \\ [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_z] &= i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{i\hbar e}{2m}(\hat{\mathbf{p}}_y B_x + B_x \hat{\mathbf{p}}_y - \hat{\mathbf{p}}_x B_y - B_y \hat{\mathbf{p}}_x) \end{aligned}$$

Jeśli $\mathbf{B} = [B_x, B_y, B_z]$ oraz $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ są stałe w przestrzeni (oczywiście \mathbf{A} musi być stałe w czasie aby spełnić założenia twierdzenia Ehrenfesta) to wyrażenia te upraszczają się do

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_x] &= i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{i\hbar e}{m}(B_y \hat{\mathbf{p}}_z - B_z \hat{\mathbf{p}}_y) \\ [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_y] &= i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{i\hbar e}{m}(B_z \hat{\mathbf{p}}_x - B_x \hat{\mathbf{p}}_z) \\ [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}_z] &= i\hbar e \frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{i\hbar e}{m}(B_x \hat{\mathbf{p}}_y - B_y \hat{\mathbf{p}}_x) \end{aligned}$$

i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathbf{p}_x \rangle}{dt} &= eE_x + \frac{e}{m}(B_z \langle \mathbf{p}_y \rangle - B_y \langle \mathbf{p}_z \rangle) \\ \frac{d\langle \mathbf{p}_y \rangle}{dt} &= eE_y + \frac{e}{m}(B_x \langle \mathbf{p}_z \rangle - B_z \langle \mathbf{p}_x \rangle) \\ \frac{d\langle \mathbf{p}_z \rangle}{dt} &= eE_z + \frac{e}{m}(B_y \langle \mathbf{p}_x \rangle - B_x \langle \mathbf{p}_y \rangle) \end{aligned}$$

czyli klasyczne równania ruchu cząstki naładowanej, na którą działa siła Lorentza. W przypadkach, kiedy pole sił zmienia się powoli w przestrzeni, trajektoria cząstki naładowanej jest z bardzo dobrym przybliżeniem opisywana przez model klasyczny. Z sytuacją taką mamy do czynienia np. w przypadku lampy kinoskopowej lub synchrotronów i cyklotronów (gdzie znacznie istotniejsze są efekty relatywistyczne).

0.5.3 Efekt Aharonova–Bohma

Rozważmy obszar, w którym $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \vec{0}$, ale $\mathbf{A} \neq \vec{0}$ i \mathbf{A} jest niezależne od czasu. Wówczas równanie Schrödingera cząstki naładowanej ma postać

$$\left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A})^2 \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

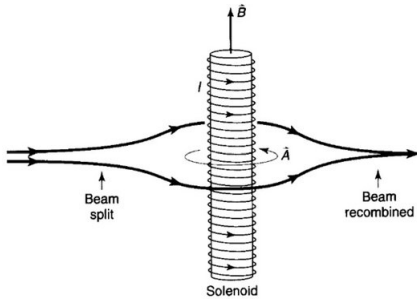
gdzie przyjęliśmy $\varphi = 0$. Poszukajmy rozwiązań tego równania w postaci $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi'(\mathbf{r}, t)e^{ig(\mathbf{r})}$, gdzie

$$g(\mathbf{r}) = \frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'.$$

Wówczas $\mathbf{A} = \frac{e}{\hbar} \nabla g$ i podstawiając to rozwiązanie do równania Schrödingera otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi' = i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t},$$

czyli równanie Schrödingera cząstki swobodnej.



Rysunek 1: Schemat układu Aharonova–Bohma

Aharonov i Bohm zaproponowali doświadczenie, w którym wiązka elektronów jest podzielona na dwie części, które przechodzą po obu stronach bardzo długiego solenoidu o promieniu a , a następnie łączą się w jedną wiązkę. Przez solenoid płynie stały prąd o natężeniu I , więc potencjał wektorowy wynosi

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{2}Bs\hat{\phi}, & \text{dla } s < a \\ \frac{a^2B}{2s}\hat{\phi}, & \text{dla } s > a \end{cases},$$

gdzie $B \propto I$. Wiązki są trzymane z dala od solenoidu i napotykają tylko obszar gdzie $\mathbf{B} = \vec{0}$. Każdy z obszarów na zewnątrz solenoidu ograniczony osią symetrii układu leżącą w płaszczyźnie wiązek jest jednorodny, więc możemy obliczyć fazę g cząstek w danej wiązce po pokonaniu drogi kątowej π

$$g_{\pm} = \pm \frac{e}{\hbar} \frac{a^2 B \pi}{2} = \pm \frac{e\Phi}{2\hbar},$$

gdzie $\Phi := \pi a^2 B$. Różnica faz obu wiązek wynosi więc $\Delta g = e\Phi/\hbar$ i prowadzi do mierzalnej interferencji, co zostało potwierdzone eksperymentalnie przez Chambersa i innych.

0.5.4 Spin elektronu i równanie Pauliego

Do tej pory zakładaliśmy (zgodnie z pierwotną ideą Schrödingera), iż stan cząstki kwantowej jest opisywany przez jedną skalarną funkcję falową Ψ . W fizyce klasycznej znane są jednak zarówno fale skalarnie (np. fale dźwiękowe w powietrzu są opisywane zmianami funkcji gęstości ośrodka) oraz fale, do których opisu należy wprowadzić wektory i wykazujące zjawiska polaryzacji (np. fale elektromagnetyczne). Okazuje się, iż w przypadku fal prawdopodobieństwa również występują efekty polaryzacyjne, które związane są z istnieniem dodatkowego stopnia swobody niektórych cząstek nazywanego spinem. Nazwa ta jest czysto historyczna – została wprowadzona przez Uhlenbecka i Goudsmita w heurystycznym obrazie, w którym elektron wiruje (z ang. *spins*) wokół własnej osi, jednakże taki obraz ma współcześnie jedynie znaczenie historyczne.

Współcześnie istnienie spinu rozumiemy przede wszystkim jako wyraz istnienia stanów polaryzacyjnych funkcji falowej. Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie przypadkiem jest polaryzacja opisywana przez dwie składowe, które będziemy oznaczać Ψ_+ i Ψ_- (mówimy wówczas o spinie $1/2$). Tak jest np. w przypadku elektronu i neutronu. Znane są jednak cząstki (np. piony, kaony), które nie wykazują własności polaryzacyjnych (spin 0) oraz cząstki (np. deuterony), których funkcje falowe są zbudowane z więcej niż dwóch składników (spin 1, $3/2$, 2, ...). Poniżej zajmujemy się przypadkiem elektronu lub neutronu.

Do opisu stanu elektronu z uwzględnieniem spinu wprowadzamy dwie funkcje zespolone $\Psi_+(\mathbf{r}, t)$ i $\Psi_-(\mathbf{r}, t)$, z których budujemy macierz kolumnową

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{bmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{bmatrix}$$

nazywaną spinorem. Spinor jest zupełnie nowym obiektem matematycznym różnym od standardowo wykorzystywanych w teoriach klasycznych: skalarów (pól skalarnych), wektorów (pól wektorowych) i tensorów (zwłaszcza 2. rzędu). Należy więc podać, w jaki sposób transformują się składowe Ψ_+ i Ψ_- przy przekształceniach układu współrzędnych. Prawa transformacyjne dla składowych Ψ_+ i Ψ_- dobierzemy tak, aby obiekt

$$\mathbf{S} = \Psi^\dagger \boldsymbol{\sigma} \Psi,$$

gdzie $\Psi^\dagger := [\Psi_+^* \ \Psi_-^*]$, $\boldsymbol{\sigma} = [\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z]$, natomiast $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$ to tzw. macierze Pauliego zdefiniowane jako

$$\hat{\sigma}_x := \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y := \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z := \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix},$$

był wektorem. Poniżej rozważymy jedynie obroty wokół ustalonej osi. Ponieważ dowolny obrót można złożyć z obrotów wokół osi y i z , więc wystarczy podać prawa transformacyjne tylko dla tych obrotów. Istotnie dla obrotu o kąt α wokół osi z mamy

$$\Psi'_+ = \Psi_+ e^{-i\alpha/2}, \quad \Psi'_- = \Psi_- e^{+i\alpha/2}$$

natomiast dla obrotu o kąt β wokół osi y mamy

$$\begin{aligned} \Psi'_+ &= \Psi_+ \cos \frac{\beta}{2} - \Psi_- \sin \frac{\beta}{2} \\ \Psi'_- &= \Psi_+ \sin \frac{\beta}{2} + \Psi_- \cos \frac{\beta}{2} \end{aligned}.$$

Zgodnie z interpretacją statystyczną wielkości $|\Psi_+|^2$, $|\Psi_-|^2$ określają odpowiednio gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym stanie polaryzacyjnym. Równanie opisujące ewolucję spinora Ψ zostało wyprowadzone przez Pauliego jako równanie fenomenologiczne

$$\left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - e\mathbf{A})^2 + e\varphi - \mu(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Wielkość μ ma wymiar i interpretację magnetycznego momentu dipolowego związanego ze spinem elektronu. W doświadczeniach stwierdzono, iż dla elektronu parametr μ ma z bardzo dobrym przybliżeniem wartość

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 5.79 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}.$$

Wielkość ta nosi nazwę magnetonu Bohra.

Macierze Pauliego (pomnożone przez μ) reprezentują składowe (rzuty) magnetycznego momentu dipolowego elektronu. Operatory te mają widmo dyskretne. Istotnie otrzymujemy zagadnienia własne dla macierzy

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \Psi &= \lambda_{\sigma_x} \Psi \\ \begin{bmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{bmatrix} \Psi &= \lambda_{\sigma_y} \Psi, \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \Psi &= \lambda_{\sigma_z} \Psi \end{aligned}$$

skąd $\lambda_{\mu_x, y, z} = \pm \mu$.

0.5.5 Interpretacja statystyczna dla spinorów

W przypadku, gdy stan układu jest opisywany przez spinor Ψ wszystkie postulaty i twierdzenia z rozdziałów 1 i 2 przyjmują taką samą postać (należy jednak rozszerzyć pojęcie obserwabli na wielkości elektromagnetyczne) po zastąpieniu $\Psi \rightarrow \Psi$ i $\Psi^* \rightarrow \Psi^\dagger$, gdzie Ψ^\dagger jest spinorem sprzężonym do Ψ

$$\Psi^\dagger = [\Psi_+^* \ \Psi_-^*].$$

W szczególności wartość oczekiwana obserwabli Q reprezentowanej przez samosprężony operator \hat{Q} będący teraz macierzą wymiaru 2×2 (w przypadku standardowych operatorów pędu, położenia itp. są one w domyśle mnożone przez macierz jednostkową) wynosi

$$\langle Q \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^\dagger [\hat{Q}] \Psi d^3\mathbf{r},$$

a prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze D (w dowolnym stanie polaryzacyjnym)

$$P_D(t) = \iiint_D \Psi^\dagger \Psi d^3\mathbf{r} = \iiint_D (|\Psi_+|^2 + |\Psi_-|^2) d^3\mathbf{r}.$$

Warunek unormowania ma postać

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi^\dagger \Psi d^3\mathbf{r} = 1.$$

0.5.6 Precesja magnetycznego momentu dipolowego

Rozważmy obojętną cząstkę posiadającą niezerowy magnetyczny moment dipolowy μ (np. neutron) umieszczoną w jednorodnym polu magnetycznym $B\hat{\mathbf{z}}$. Magnetyczny moment dipolowy neutronu wynosi w przybliżeniu

$$\mu_n \approx -1.9\mu_N = -1.9 \frac{e\hbar}{2m_p},$$

gdzie $\mu_N \approx 3.15 \cdot 10^{-8} \text{ eV/T}$ to tzw. magneton jądrowy. Zgodnie z równaniem Pauliego

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - \mu \begin{bmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{bmatrix} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Poszukujemy rozwiązań postaci $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t)\chi(t)$, gdzie χ jest dwuskładowym spinorem. Wówczas otrzymujemy dwa równania

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi &= -i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \\ -\mu\begin{bmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{bmatrix}\chi &= i\hbar\frac{d\chi}{dt} \end{aligned}.$$

Funkcja Ψ spełnia więc równanie cząstki swobodnej, natomiast rozwiązaniem równania spinowego jest

$$\chi(t) = \begin{bmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{bmatrix} = A_1 e^{+i\frac{\mu B t}{\hbar}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + A_2 e^{-i\frac{\mu B t}{\hbar}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Zakładając, iż położenie cząstki zostało określone (zmierzone), więc ze względu na kolaps funkcja $|\Psi|^2$ przyjęła postać delty Diraca i korzystając z warunku unormowania mamy

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} \chi^\dagger \chi \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d^3\mathbf{r} = \chi^\dagger \chi = A_1^2 + A_2^2 = 1,$$

gdzie założyłem bez straty ogólności, iż $A_1, A_2 \in \mathbb{R}$. Możemy zatem wprowadzić kąt θ taki, że

$$A_1 = \cos(\theta/2), \quad A_2 = \sin(\theta/2).$$

Obliczmy wartości oczekiwane składowych magnetycznego momentu dipolowego neutronu

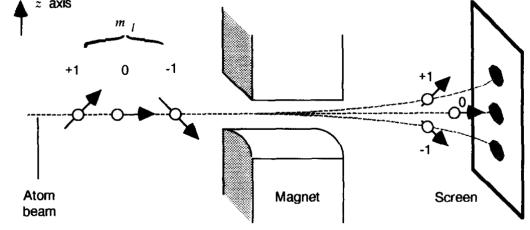
$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \chi^\dagger [\mu \hat{\sigma}_x] \chi d^3\mathbf{r} = \mu \sin \theta \cos \left(\frac{2\mu B t}{\hbar} \right) \\ \langle \mu_y \rangle &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \chi^\dagger [\mu \hat{\sigma}_y] \chi d^3\mathbf{r} = -\mu \sin \theta \sin \left(\frac{2\mu B t}{\hbar} \right) \\ \langle \mu_z \rangle &= \iiint_{\mathbb{R}^3} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \chi^\dagger [\mu \hat{\sigma}_z] \chi d^3\mathbf{r} = \mu \cos \theta \end{aligned}$$

Równania te opisują precesję wektora $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ wokół osi z z częstością $\boxed{\omega_L = 2\mu B/\hbar}$ nazywaną częstością Larmora.

0.5.7 Eksperyment Sterna–Gerlacha

W 1922 roku Stern i Gerlach wykonali doświadczenie, w którym wiązka neutralnych atomów srebra przechodząca przez obszar niejednorodnego pola magnetycznego wytwarzanego przez elektromagnes rozdzielała się na dwie wiązki obserwowane w postaci rozdzielnych plam na kliszy fotograficznej. Gdy wyłączono pole magnetyczne, obserwowana była tylko jedna plama.

Wyniki doświadczenia można wyjaśnić na gruncie przedstawionej teorii. Rozważmy cząstkę neutralną



Rysunek 2: Schemat doświadczenia Sterna–Gerlacha

posiadającą niezerowy magnetyczny moment dipolowy μ umieszczoną w niejednorodnym polu magnetycznym. Założymy, iż pole magnetyczne jest dane wzorem

$$\mathbf{B} = -\alpha x \hat{\mathbf{x}} + (\alpha z + B_0) \hat{\mathbf{z}}$$

gdzie osie z i y są zaznaczone na rysunku, natomiast α jest wielkością małą w porównaniu do B_0 . Zgodnie z równaniem Pauliego spinor Ψ cząstki spełnia

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi - \mu \begin{bmatrix} -\alpha x \Psi_- + (\alpha z + B_0) \Psi_+ \\ -\alpha x \Psi_+ - (\alpha z + B_0) \Psi_- \end{bmatrix} = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

skąd otrzymujemy układ sprzężonych równań różniczkowych na składowe spinora

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_+ - \mu(\alpha z + B_0)\Psi_+ + \mu\alpha x\Psi_- &= i\hbar\frac{\partial\Psi_+}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_- + \mu(\alpha z + B_0)\Psi_- + \mu\alpha x\Psi_+ &= i\hbar\frac{\partial\Psi_-}{\partial t} \end{aligned}$$

Podstawmy $\Psi_+ = \Psi'_+ e^{i\omega_L t/2}$, $\Psi_- = \Psi'_- e^{-i\omega_L t/2}$, gdzie ω_L jest częstością Larmora. Otrzymujemy wówczas

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi'_+ - \mu\alpha z\Psi'_+ + \mu\alpha x\Psi'_- e^{-i\omega_L t} &= i\hbar\frac{\partial\Psi'_+}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi'_- + \mu\alpha z\Psi'_- + \mu\alpha x\Psi'_+ e^{+i\omega_L t} &= i\hbar\frac{\partial\Psi'_-}{\partial t} \end{aligned}$$

Dla uproszczenia pominiemy człon oscylacyjny, co prowadzi do rozprężenia równań

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi'_+ - \mu\alpha z\Psi'_+ &= i\hbar\frac{\partial\Psi'_+}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi'_- + \mu\alpha z\Psi'_- &= i\hbar\frac{\partial\Psi'_-}{\partial t} \end{aligned}$$

Możemy zdefiniować wielkość

$$\langle Q_{\pm} \rangle = \iiint_{\mathbb{R}^3} \Psi_{\pm}^* [\hat{Q}] \Psi_{\pm} d^3\mathbf{r},$$

którą interpretujemy jako wartość oczekiwaną obserwabli Q dla cząstki w danym (a nie dowolnym) stanie polaryzacyjnym. Z twierdzenia Ehrenfesta mamy więc

$$\frac{d^2 \langle z_{\pm} \rangle}{dt^2} = \langle F_{\pm} \rangle,$$

gdzie $\hat{F}_{\pm} = -\frac{1}{\hbar^2} [\hat{H}_{\pm}, [\hat{H}_{\pm}, z]]$, przy czym

$$\hat{H}_{\pm} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \mp \mu \alpha z.$$

Otrzymujemy z powyższego

$$\frac{d^2 \langle z_{\pm} \rangle}{dt^2} = \pm \frac{\mu \alpha}{m},$$

czyli w przybliżeniu półklasycznym, w którym równanie ewolucji wartości oczekiwanych możemy interpretować jako równanie przybliżonej trajektorii cząstek, widzimy, iż cząstki w różnych stanach polaryzacyjnych odchylą się w przeciwnie kierunki.

0.6 Identyczne cząstki

0.6.1 Systemy dwucząstkowe

Rozpatrujemy rozróżnialne cząstki bez spinu. Stan pojedynczej cząstki opisuje funkcja falowa $\Psi(\mathbf{r}, t)$ ewoluująca zgodnie z równaniem Schrödingera. Naturalnym uogólnieniem na dwie cząstki jest opis układu za pomocą funkcji falowej $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, gdzie $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ są współrzędnymi związanymi z daną cząstką. Funkcja Ψ spełnia równanie Schrödingera postaci

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

gdzie $\Delta_{1,2} = \frac{\partial^2}{\partial x_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{1,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{1,2}^2}$. Interpretacja statystyczna brzmi teraz: $\Psi^* \Psi$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia w ustalonej chwili t cząstki 1 w położeniu \mathbf{r}_1 i cząstki 2 w położeniu \mathbf{r}_2 . Warunek unormowania ma natomiast postać

$$\int \Psi^* \Psi d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 = 1,$$

gdzie całkujemy dwukrotnie po całej przestrzeni \mathbb{R}^3 . Analogicznie obliczamy wartości oczekiwane przez dwukrotne całkowanie po całej przestrzeni.

Można wyróżnić dwie istotne postaci funkcji potencjału.

- W przypadku nieoddziałujących cząstek mamy $V = V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2)$ i zakładając $\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1, t) \Psi_2(\mathbf{r}_2, t)$ otrzymujemy dwa równania

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 + V_1 \right] \Psi_1 &= i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V_2 \right] \Psi_2 &= i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \end{aligned}.$$

- W przypadku potencjału centralnego $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. W takim przypadku możemy skorzystać ze znanej z klasycznego problemu Keplera metody separacji przez wprowadzenie nowych zmiennych niezależnych $\mathbf{r} = [x, y, z]$ i $\mathbf{R} = [X, Y, Z]$

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}.$$

Wówczas

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

skąd

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + \frac{2m_1}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{R}} \\ \Delta_2 &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{m_2^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{2m_2}{M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{R}} \end{aligned},$$

gdzie $M = m_1 + m_2$. Po podstawieniu otrzymujemy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(r) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

gdzie $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ to tzw. masa zredukowana, natomiast

$$\begin{aligned} \Delta_R &= \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \\ \Delta_r &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}.$$

Widzimy więc, iż $\Psi = \Psi_R(\mathbf{R}, t) \Psi_r(\mathbf{r}, t)$, gdzie Ψ_R spełnia równanie cząstki swobodnej o masie M , natomiast Ψ_r spełnia równanie cząstki o masie m w potencjale $V(r)$. W świetle tych rozważań do równań opisujących atom wodoru należy wprowadzić niewielką poprawkę przez zastąpienie we wszystkich wzorach masy elektronu masą zredukowaną

$$m = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{1836}{1837} m_e \approx 0.9995 m_e.$$

0.6.2 Bozony i fermiony

Założmy, iż mamy układ dwóch cząstek o spinie 0 opisany funkcją falową $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$. Powyżej zakładaliśmy, iż cząstki te można odróżnić ze względu na ich pewną wewnętrzną, fundamentalną cechę (np. proton i elektron). Zauważmy jednak, iż jeśli cząstek tych fundamentalnie nie da się odróżnić (mają jednakową masę, ładunek itp.) to musi zachodzić

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t).$$

Istotnie gęstość prawdopodobieństwa $|\Psi|^2$ znalezienia cząstki 1 w objętości $d^3\mathbf{r}_1$ i cząstki 2 w objętości $d^3\mathbf{r}_2$ powinna być symetryczną funkcją \mathbf{r}_1 i \mathbf{r}_2 .

- Cząstki, dla których w powyższej równości zachodzi $+$ nazywamy bozonami.
- Cząstki, dla których w powyższej równości zachodzi $-$ nazywamy fermionami

Założmy teraz, iż cząstki te nie oddziałują ze sobą. Wówczas możemy rozwiązać równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

przez separację $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \alpha(\mathbf{r}_1, t)\beta(\mathbf{r}_2, t)$ co pozwala określić funkcję Ψ jako iloczyn jednocząstkowych funkcji falowych dla cząstek w odpowiednich potencjałach. Powyżej założyłem, iż cząstki są identyczne tj. $m_1 = m_2 = m$ i potencjał oddziaływania z zewnętrznym polem jest jednakowy (np. potencjał kulombowski dla jednakowych ładunków). Taka funkcja nie spełnia jednak w ogólności wymogu symetryzacji $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, możemy jednak skonstruować z funkcji jednocząstkowych symetryczną lub antysymetryczną funkcję Ψ przez prostą superpozycję. Wystarczy wziąć

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_0 \{ \alpha(\mathbf{r}_1)\beta(\mathbf{r}_2) \pm \alpha(\mathbf{r}_2)\beta(\mathbf{r}_1) \},$$

gdzie c_0 jest pewną stałą normalizacyjną.

0.6.3 Spin i zakaz Pauliego

Powyższe rozważania dotyczą niestety jedynie bozonów o spinie 0. Istotnie w relatywistycznej mechanice kwantowej daje się udowodnić tzw. twierdzenie o spinie i statystyce (*spin-statistics theorem*), zgodnie z którym wszystkie cząstki o spinie całkowitym (0, 1, 2, ...) są bozonami, a wszystkie cząstki o spinie półcałkowitym (1/2, 3/2, 5/2, ...) są fermionami. W świetle tego faktu powyższa

konstrukcja funkcji falowej odnosi się jedynie do bozonów o spinie 0.

Pokażemy teraz jak zrobić to dla fermionów o spinie połówkowym (czyli elektronów). Ponownie naturalnym uogólnieniem na system dwucząstkowy jest stwierdzenie, iż jego stan jest opisywany przez pewien spinor czteroskładnikowy Ψ spełniający równanie Pauliego (zakładamy potencjalność wszelkich sił zewnętrznych)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Chcemy teraz utworzyć $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ jako pewien „iloczyn” dwuskładnikowych spinorów $A(\mathbf{r}_1, t)$, $B(\mathbf{r}_2, t)$ spełniających jednocząstkowe równania

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + V(\mathbf{r}_1) \right] A &= i\hbar \frac{\partial A}{\partial t} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(\mathbf{r}_2) \right] B &= i\hbar \frac{\partial B}{\partial t} \end{aligned}.$$

Można to zrobić wprowadzając iloczyn tensorowy dwóch spinorów zdefiniowany jako

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 b_1 \\ a_1 b_2 \\ a_2 b_1 \\ a_2 b_2 \end{bmatrix}.$$

Zauważmy, przy tym, iż działanie to nie jest przemienne. Co więcej, ponieważ dla sił potencjalnych spinor A można zapisać jako $\alpha(\mathbf{r}_1, t)\mathbf{a}$, gdzie α jest funkcją, a \mathbf{a} jest stałym (w czasie i przestrzeni) spinorem. Wówczas jeśli $A = \alpha\mathbf{a}$, $B = \beta\mathbf{b}$ spełniają równania jednocząstkowe, to

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \alpha(\mathbf{r}_1, t)\beta(\mathbf{r}_2, t)(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})$$

spełnia równanie dwucząstkowe. Teraz wymagamy antysymetryczności ze względu na podstawienia $\boxed{\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2}$, $\boxed{\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{b}}$ (tj. antysymetryczności ze względu na zamiannę cząstek ze sobą). Oczywiście powyższy spinor nie spełnia w ogólności tego wymogu, ale możemy skonstruować z rozwiązań jednocząstkowych antysymetryczny spinor poprzez superpozycję

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_0 \left\{ \alpha(\mathbf{r}_1)\beta(\mathbf{r}_2)(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) - \alpha(\mathbf{r}_2)\beta(\mathbf{r}_1)(\mathbf{b} \otimes \mathbf{a}) \right\},$$

gdzie pominęliśmy argument t .

Zakaz Pauliego. Zauważmy, iż jeśli dwa elektrony są w jednakowym stanie spinowym $\mathbf{a} = \mathbf{b}$, to muszą być w różnych stanach położenia $\alpha \neq \beta$ i odwrotnie jeśli są w jednakowym stanie położenia, to muszą być w różnych stanach spinowych (inaczej nie mielibyśmy w ogóle spinora dla całego układu). Ten warunek nazywamy zasadą wykluczenia Pauliego.

0.6.4 Atom helu

Neutralny atom o liczbie atomowej Z składa się z ciężkiego jądra o ładunku Ze otoczonego Z elektronami. Najprostszym poza wodorem atomem jest hel ($Z = 2$). Pomijając ruch jądra, możemy założyć, że mamy do czynienia z układem dwucząstkowym, którego spinor spełnia równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \left(\frac{-2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1|} + \frac{-2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Jeśli zignorujemy oddziaływanie elektron–elektron (które z pewnością nie jest małe, ale znacznie upraszcza sytuację) to otrzymamy układ nieoddziałujących fermionów, dla którego możemy podać rozwiązania separowalne. Istotnie możemy przedstawić Ψ jako $\Psi = \Psi\chi$, gdzie Ψ jest funkcją, skąd

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi_{nlm}(\mathbf{r}_1, t) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2, t),$$

gdzie Ψ_{nlm} , $\Psi_{n'l'm'}$ są stacjonarnymi rozwiązaniami jednocząstkowymi dla elektronu w atomie wodoropodobnym danymi wzorami (0.4.3) przy zamianie $e^2 \mapsto 2e^2$. W szczególności istnieje stan podstawowy

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi_{100}(\mathbf{r}_1, t) \Psi_{100}(\mathbf{r}_2, t) = c_0 e^{-\frac{r_1+r_2}{r_0}} e^{-\frac{iE'_1 t}{\hbar}},$$

gdzie

$$E'_1 = 2E_1 = -\frac{2\hbar^2}{2m(2r_0)^2} = -8 \text{ Ry} \approx -109 \text{ eV}.$$

Zauważmy, iż Ψ_1 jest symetryczne względem zamiany cząstek, więc w stanie podstawowym atomu helu elektrony muszą być w różnych stanach spinowych. Energia stanu podstawowego helu określona eksperymentalnie wynosi ok. -79 eV . Niezgodność wynika oczywiście z faktu pominięcia oddziaływania elektron–elektron.

Nomenklatura stanów atomowych. Stan atomu wodoropodobnego (jeden elektron przyciągany

przez nieruchome jądro o ładunku Ze) jest opisany funkcją falową (0.4.3). Z powodów historycznych stany numerowane liczbami kwantowymi n (główną), l (poboczną), m (magnetyczną) są oznaczane również w następujący sposób:

- zapisujemy główną liczbę kwantową n
- następnie piszemy literę s, p, d, f, j, k, l i dalej alfabetycznie dla kolejnych pobocznych liczb kwantowych $l = 0, 1, \dots, n-1$
- magnetycznej liczby kwantowej nie zapisujemy

Ponieważ dla atomów wieloelektronowych przy pominięciu oddziaływań elektron–elektron rozwiązaniami są odpowiednie kombinacje funkcji falowych atomu wodoropodobnego więc korzystamy z analogicznej nomenklatury dopisując dodatkowo w wykładniku liczbę elektronów w danym stanie (ze względu na zakaz Pauliego nie mogą być one wszystkie np. w stanie podstawowym dla $Z \geq 3$). Tak więc np. zapis

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$$

określa konfigurację: 2 elektrony w stanie podstawowym; 4 elektrony w pierwszym stanie wzbudzonym, po dwa dla liczb pobocznych 0, 1.

0.6.5 Struktura pasmowa

Przeanalizujemy teraz niezwykle uproszczony model jednowymiarowej sieci krystalicznej. W tym celu poszukamy rozwiązań jednowymiarowego niezależnego od czasu równania Schrödingera

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

dla potencjału przestrzennie okresowego z okresem a tj. $V(x+a) = V(x)$ dla każdego $x \in \mathbb{R}$.

Twierdzenie Blocha. Niezwykle pomocnym twierdzeniem przy rozwiązywaniu powyższego problemu jest twierdzenie Blocha, które mówi, iż funkcja ψ spełniająca

$$\boxed{\psi(x+a) = e^{iqa} \psi(x)},$$

gdzie q jest pewnym parametrem rzeczywistym spełnia niezależne od czasu równanie Schrödingera dla okresowego potencjału z okresem a .

Założymy, że potencjał składa się z ciągu pików funkcji delta Diraca (tzw. grzebień Diraca)

$$V(x) = \alpha \sum_{i=0}^{\infty} \delta(x - ia).$$

Jest to uproszczony model Kroniga–Penneya. Rozważmy obszar $x \in (0; a)$. W tym obszarze funkcja falowa spełnia równanie cząstki swobodnej, więc

$$\psi(x) = a \sin(kx) + b \cos(kx),$$

gdzie $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. Zgodnie z twierdzeniem Blocha dla $x \in (-a; 0)$ funkcja falowa ma postać

$$\psi(x) = e^{-iqa}(a \sin(kx) + b \cos(kx)).$$

Z ciągłość ψ i wartości pochodnej w 0 otrzymujemy warunek

$$\cos(qa) = \cos(ka) + \frac{m\alpha}{\hbar^2 k} \sin(ka).$$

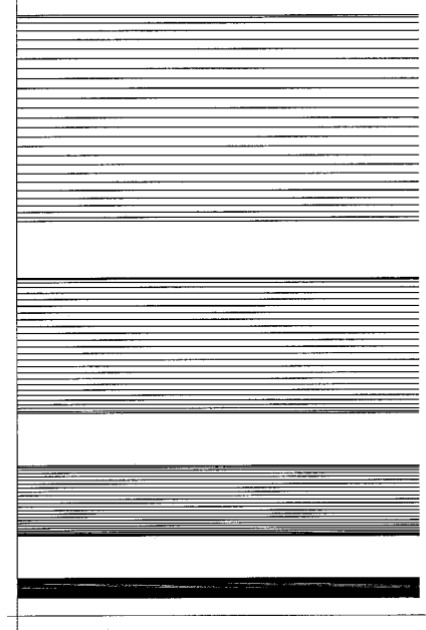
Warunek ten wyznacza dozwolone energie cząstki w okresowym potencjale. Pozostaje nałożyć pewien warunek na q . Zrobimy to, nakładając periodyczny warunek brzegowy

$$\psi(x + Na) = \psi(x),$$

gdzie N jest bardzo dużą liczbą naturalną rzędu liczby Avogadro ($\sim 10^{23}$). Z powyższego i twierdzenia Blocha mamy więc

$$q = \frac{2\pi n}{Na}, \quad n \in \mathbb{Z}.$$

Numeryczne wyznaczenie dozwolonych energii pokazuje, iż tworzą one pasma dozwolonych energii, w obrębie których zasadniczo każda energia jest dopuszczalna (dla bardzo dużych N).



Rysunek 3: Struktura pasmowa dla przestrzennie okresowego potencjału. Wewnątrz pasm zasadniczo każda energia jest dozwolona dla dużych N .