

# Podstawy mechaniki kwantowej

Notatki z wykładu

26 czerwca 2025

## Spis treści

<b>1</b>	<b>Historia powstania fizyki kwantowej</b>	<b>3</b>
1.1	Zapomnijmy o mechanice klasycznej . . . . .	3
1.2	Promieniowanie ciała doskonale czarnego . . . . .	3
1.3	Prawo Rayleigha-Jeansa . . . . .	3
1.4	Teoria kwantowa Plancka . . . . .	4
1.5	Efekt fotoelektryczny . . . . .	4
1.6	Widma atomowe i model Bohra . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Funkcja falowa</b>	<b>6</b>
2.1	Eksperyment z dwoma szczelinami . . . . .	6
2.2	Eksperyment ze światłem . . . . .	6
2.3	Proste zagadnienie . . . . .	7
2.4	Ciało czarne . . . . .	9
2.5	Światło jako fala . . . . .	9
2.6	Elektron jako fala . . . . .	9
2.7	Interpretacja fali elektronowej . . . . .	10
2.8	Fala de Broglie'a . . . . .	10
2.9	Fala płaska . . . . .	11
2.10	Pakiety falowe . . . . .	11
2.11	Pakiet Gaussowski . . . . .	12
2.12	Ewolucja w czasie . . . . .	13
2.13	Para czas/energia . . . . .	14
2.14	Równanie Schrödingera . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Stany kwantowe</b>	<b>15</b>
3.1	Eksperyment S-G w interpretacji Feynmana . . . . .	15
3.2	Urządzenie S-G dla atomów ze spinem 1 . . . . .	15
3.3	Bazy . . . . .	18
3.4	Operatory . . . . .	19
3.5	Przekształcenia bazy . . . . .	20
3.6	Równanie Schrödingera . . . . .	21
3.7	Przykład: Ewolucja atomu z 2 stanami w polu laserowym . . . . .	22
3.8	Funkcja falowa . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Równanie Schrödingera: Własności</b>	<b>24</b>

4.1	Zachowanie prawdopodobieństwa . . . . .	24
4.2	Obserwable – wielkości obserwowalne . . . . .	25
4.3	Twierdzenie Ehrenfesta . . . . .	26
4.4	Stacjonarne równanie Schrödingera (niezależne od czasu) . . . . .	28
4.5	Własności stanów własnych energii . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Proste zagadnienia 1D</b>	<b>32</b>
5.1	Swobodna cząstka (tzn. $V = 0$ , potencjał wszędzie jest zerowy) . . . . .	32
5.1.1	Zagadnienie na liczbę własną operatora pędu . . . . .	33
5.2	Potencjał schodkowy . . . . .	34
5.3	Bariera potencjału . . . . .	38
5.3.1	Przykład: mikroskop tunelowy . . . . .	40
5.4	Nieskończona kwadratowa studnia potencjału . . . . .	41
5.5	Studnia kwantowa . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Formalizm Mechaniki Kwantowej</b>	<b>47</b>
6.1	Stan układu . . . . .	48
6.2	Zmienne dynamiczne a operatory . . . . .	49
6.3	Rozłożenie w funkcje własne . . . . .	51
6.4	Obserwable & nieoznaczoności . . . . .	52
6.5	Przekształcenia Unitarne . . . . .	53
6.6	Wektory i Macierze . . . . .	54
6.7	Równanie Schrödingera . . . . .	54
<b>7</b>	<b>Moment pędu</b>	<b>57</b>
7.1	Momentu pędu w mechanice klasycznej . . . . .	57
7.2	Moment pędu w mechanice kwantowej . . . . .	58
7.3	Moment kątowy i obroty w przestrzeni . . . . .	60
7.4	Funkcje własne $\hat{L}^2$ i $\hat{L}_z$ . . . . .	61
7.5	Uogólniony moment kątowy . . . . .	63
7.6	Macierze operatorów . . . . .	65
7.7	Spin . . . . .	66
<b>8</b>	<b>Atom wodoru</b>	<b>68</b>
8.1	Wstęp . . . . .	68
8.2	Wodór . . . . .	69
8.3	Stany własne . . . . .	72
<b>9</b>	<b>Bozony i fermiony</b>	<b>75</b>
9.1	Symetria . . . . .	75
9.2	Całkowicie symetryczne oraz całkowicie antysymetryczne funkcje falowe . . . . .	76
9.3	Zasada Pauliego . . . . .	77

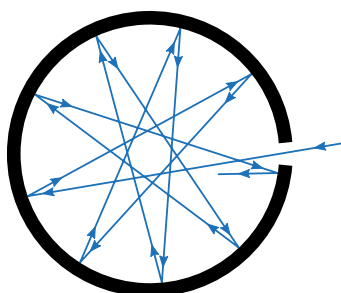
# 1 Historia powstania fizyki kwantowej

## 1.1 Zapomnijmy o mechanice klasycznej

Związek z nią będzie jasny, kiedy pójdziemy głębiej w teorię.

## 1.2 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Eksperyment Stefana-Boltzmann (1878) badał promieniowanie cieplne emitowane przez ciało doskonale czarne. Ciało doskonale czarne to obiekt, który pochłania całe promieniowanie i emituje je zgodnie z temperaturą.



Rysunek 1: Ciało doskonale czarne. Źródło: Wikipedia

Pokazano, że całkowita energia wypromieniowywana przez takie ciało jest proporcjonalna do czwartej potęgi jego temperatury absolutnej

$$R(T) = \sigma T^4,$$

gdzie  $R$  to moc promieniowania na jednostkę powierzchni,  $T$  to temperatura w kelwinach, a  $\sigma$  to stała Stefana-Boltzmann.

Całkowita moc promieniowania to

$$R(T) = \int_0^\infty \rho(\lambda, T) d\lambda,$$

gdzie  $\lambda$  to długość fali, a  $\rho(\lambda, T)$  to spektralna funkcja rozkładu.

W 1893 Wien zauważył, że spektralna gęstość promieniowania nie zależy od  $\lambda$  i  $T$  osobno, ale od ich iloczynu  $\lambda T$

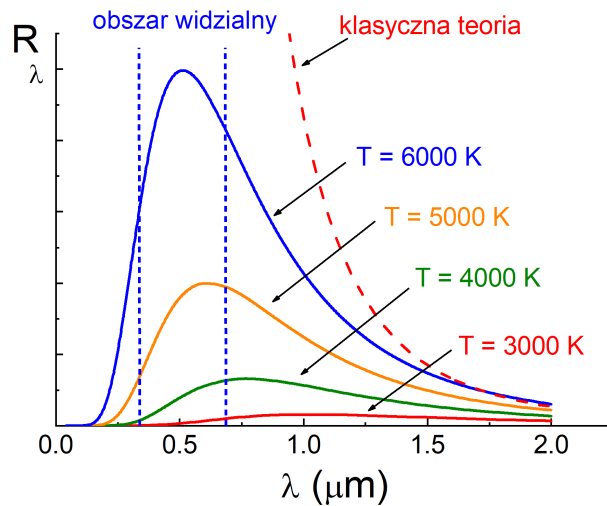
$$\rho(\lambda, T) = \lambda^{-5} f(\lambda T).$$

## 1.3 Prawo Rayleigha-Jeansa

W klasycznej elektrodynamice, promieniowanie elektromagnetyczne opisane jako fale stojące daje rozkład energii w funkcji długości fali. Liczba takich fal o długości od  $\lambda$  do  $\lambda + d\lambda$  to

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot \bar{\epsilon},$$

gdzie  $\bar{\epsilon}$  to średnia energia takiej fali. Wzór ten jest dokładny dla długich fal, ale prowadzi do problemu z „katastrofą ultrafioletową” przy krótkich falach, co zostało skorygowane przez teorię kwantową Plancka.



Rysunek 2: Widmo promieniowania ciała doskonale czarnego w wybranych temperaturach.  
Źródło: *e-Fizyka*, AGH

## 1.4 Teoria kwantowa Plancka

W 1900 roku Planck zaproponował, że ciała emitują światło w postaci kwantów ( $\epsilon = n\epsilon_0$ )

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon_0 \exp\left(-\frac{n\epsilon_0}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\epsilon_0}{kT}\right)} = \dots = \frac{\epsilon_0}{\exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) - 1},$$

gdzie  $\epsilon_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$  jest energią jednego kwantu promieniowania.

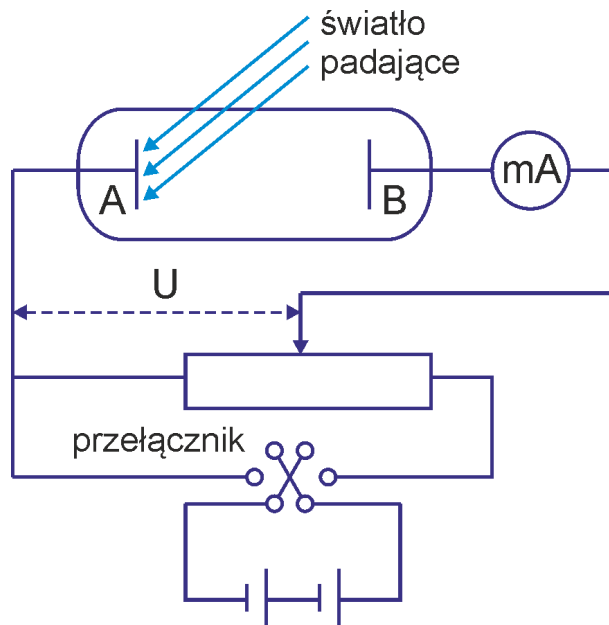
Z tego wyrażenia Planck otrzymał rozkład promieniowania w funkcji długości fali, który ma postać

$$\beta(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1},$$

Wzór ten zgadza się z wynikami eksperymentalnymi, eliminując problem „katastrofy ultrafioletowej”.

## 1.5 Efekt fotoelektryczny

Efekt fotoelektryczny to zjawisko emisji elektronów z powierzchni metalu pod wpływem padającego na niego światła.



Rysunek 3: Układ do obserwacji zjawiska fotoelektrycznego. Źródło: *e-Fizyka*, AGH

W 1900 roku doświadczenia Lenarda wykazały, że energia elektronów zależy od częstotliwości światła, a nie jego intensywności. Einstein sformułował wzór efektu fotoelektrycznego

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = h\nu - W,$$

gdzie  $W$  to funkcja pracy metalu (zależna od rodzaju metalu).

## 1.6 Widma atomowe i model Bohra

Newton (1660) badał rozszczepienie światła. Melvill (1755) odkrył, że różne pierwiastki mają charakterystyczne linie widmowe. Kirchhoff (1855) zauważył, że widmo zależy od typu atomu i istnieją zarówno widma emisyjne, jak i absorpcyjne.

Balmer (1885) podał wzór:

$$\lambda = C \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4}.$$

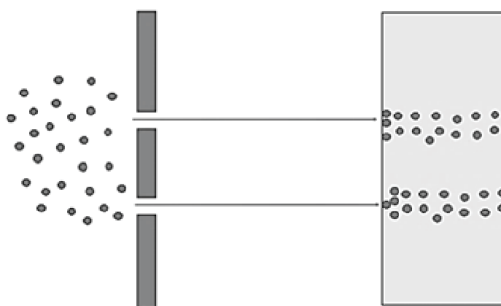
Rydberg sformułował bardziej ogólny wzór:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

## 2 Funkcja falowa

### 2.1 Eksperyment z dwoma szczelinami

Wobraźmy sobie ścianę z dwoma wąskimi otworami oraz drugą równoległą ścianę za nią, która nie ma żadnych otworów. Teraz wyobraźmy sobie, że osoba strzela kulami we wszystkich kierunkach. Większość kul zatrzymuje się na pierwszej ścianie, lecz część kul przechodzi przez otwory i trafia na drugą ścianę. Jakiego obrazu spodziewamy się na drugiej ścianie? Spodziewamy się dwóch kropek, w miejscach odpowiadających otworom na pierwszej ścianie. To też obserwujemy.

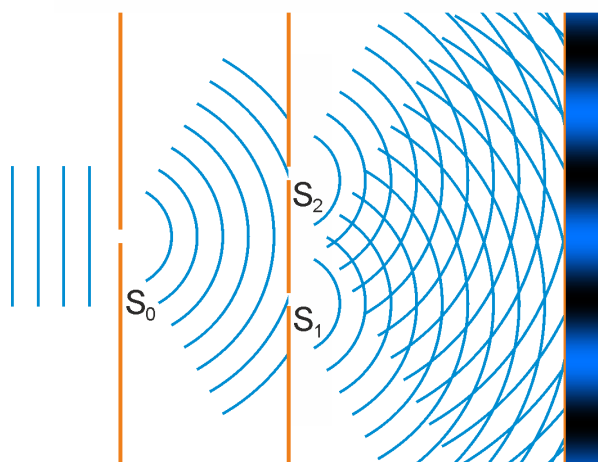


Rysunek 4: Eksperyment z dwoma szczelinami. Źródło: Ranjbar, Vahid. (2023)

### 2.2 Eksperyment ze światłem

W roku 1801 Thomas Young przeprowadził podobny eksperyment, ale przepuszczając przez szczeliny światło. Przez dwie szczeliny przechodziła tak zwana fala płaska, poruszająca się w kierunku ekranu. W sensie optyki klasycznej albo termodynamiki klasycznej, możemy powiedzieć, że przykładowo światło słoneczne jest taką falą płaską. Ta fala płaska przechodzi przez szczeliny, a następnie dalej jako fala płaska przemieszcza się w kierunku oddalonego ekranu.

Co zobaczymy na ekranie? Na ekranie zobaczymy coś niespodziewanego - będzie to obraz interferencyjny.



Rysunek 5: Eksperyment z dwoma szczelinami. Źródło: *e-Fizyka*, AGH

Zastanówmy się, w jaki sposób można opisać intensywności światła ukazujące się na ekranie.

Zacznijmy od amplitudy fali (amplitudy światła) - jest to wektor zależny od położenia w przestrzeni oraz czasu:

$$A(\vec{r}, t)$$

Intensywność światła  $I$  można zapisać jako kwadrat amplitudy niezależnej od modułu:

$$I = |A|^2$$

Następnie pojawia się tak zwana zasada superpozycji. Aby obliczyć amplitudę całkowitą, musimy zsumować amplitudy fal pochodzących z obu szczelin (z obu źródeł):

$$\bar{A}(\vec{r}, t) = \bar{A}_1(\vec{r}, t) + \bar{A}_2(\vec{r}, t)$$

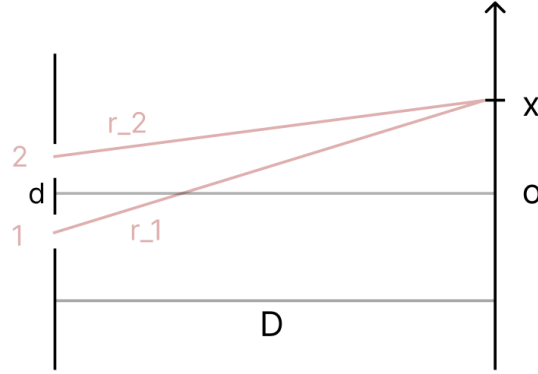
Intensywność całkowita będzie przybierać następującą postać:

$$I = |A_1|^2 + |A_2|^2 + A_1 A_2^* + A_1^* A_2$$

Człon  $A_1 A_2^* + A_1^* A_2$  jest odpowiedzialny za interferencję. Obraz widoczny na ekranie jest spowodowany superpozycją fal pochodzących z obu szczelin.

## 2.3 Proste zagadnienie

Rozważmy najprostsze zagadnienie. W tym zagadnieniu podkreślamy, że odległość między szczelinami  $d$  jest mała (dużo mniejsza niż odległość do ekranu  $D$ ). Na ekranie zaznaczamy pewien punkt  $x$  oraz zaznaczamy odległości punktu  $x$  od szczelin. Odległość  $x$  od szczeliny 1 wynosi  $r_1$ , a odległość  $x$  od szczeliny 2 wynosi  $r_2$ .



Rysunek 6: Prosty eksperyment.

Rozważamy proste fale monochromatyczne, to znaczy amplitudy dla nich mają następującą postać:

$$A_1 = a_1 \exp[i(\omega t - \bar{k}\bar{r}_1 + \delta_1)]$$

$$A_2 = a_2 \exp[i(\omega t - \bar{k}\bar{r}_2 + \delta_2)]$$

Ponieważ mamy jedno źródło światła, możemy przyjąć, że  $a_1 = a_2 = a$  i  $\delta_1 = \delta_2 = 0$ . Symbol  $k$  oznacza wektor falowy, który ma kierunek fali. Zapisujemy go jako:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Wersor kierunku fali zapisujemy jako:

$$\frac{\bar{k}}{|\bar{k}|}$$

Przechodzimy do geometrii. Chcemy zrozumieć, jaka będzie intensywność w punkcie  $x$  na ekranie.

Wektory  $\bar{k}_1$  i  $\bar{k}_2$  będą równoległe do siebie, zatem możemy zapisać:  $\bar{k}_1 = \bar{k}_2$ .

Wyznaczamy  $r_1^2$  i  $r_2^2$ :

$$r_1^2 = D^2 + \left(x + \frac{d}{2}\right)^2$$

$$r_2^2 = D^2 + \left(x - \frac{d}{2}\right)^2$$

Stąd:

$$r_1^2 - r_2^2 = 2xd$$

Ponieważ  $r_1$  i  $r_2$  są bardzo duże, a różnica między nimi jest mała, możemy zapisać:

$$r_1 - r_2 \approx \frac{xd}{D}$$



Intensywność końcowa:

$$\begin{aligned} I &= (a \cdot e^{i\omega t})^2 \cdot [e^{-ikr_1} + e^{-ikr_2}]^2 \\ &= 2a^2 (\cos(kr_1 - kr_2) + 1) \\ &= 2a^2 (1 + \cos(k(r_1 - r_2))) \\ &= 2a^2 \left( 1 + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{xd}{D}\right) \right) = I(x) \end{aligned}$$

Pytanie - dla jakich  $x$  będzie maksymalna intensywność? Aby znaleźć maksimum, obliczamy pochodną  $I(x)$  i przyrównujemy do zera - wartość w zerze będzie albo maksimum, albo minimum. Chcemy zatem, aby argument cosinusa przyjmował wartość 1. Będzie to dla  $2k\pi$ ,  $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Przyrównując:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \frac{xd}{D} = 2k\pi$$

Rozwiązując dla  $x$  otrzymujemy:

$$x_{max} = k \frac{\lambda D}{d}$$

W ten sposób możemy wytłumaczyć obraz interferencyjny - pojawiają się punkty o maksymalnej intensywności rozłożone wzdłuż osi  $x$ , a odległość między kolejnymi punktami wynosi  $\frac{\lambda D}{d}$ .

## 2.4 Ciało czarne

**Ciało czarne**, gdy jest zimne, pochłania wszystkie barwy (światło), ale gdy jest bardzo podgrzane, to świeci na biało. Słońce jest ciałem czarnym.

## 2.5 Światło jako fala

Przykład dla dwóch szczelin:

$$A(\vec{r}, t) = A_1(\vec{r}, t) + A_2(\vec{r}, t)$$

gdzie  $A_1(\vec{r}, t)$  i  $A_2(\vec{r}, t)$  są amplitudami fal przechodzących przez każdą ze szczelin.

Natężenie światła wyraża się wzorem:

$$I(\vec{r}, t) = |A(\vec{r}, t)|^2$$

co oznacza, że natężenie światła w danym punkcie jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy fali w tym punkcie.

## 2.6 Elektron jako fala

W mechanice kwantowej elektron  $e^-$  jest traktowany jako fala, co jest formalnie określone poprzez funkcję falową.

Funkcja falowa  $\Psi(x, y, z, t)$  opisuje stan elektronu w trójwymiarowej przestrzeni oraz w czasie. Dla swobodnego elektronu można przyjąć:

$$\Psi(x, y, z, t) \sim A(\vec{r}, t)$$

gdzie  $A(\vec{r}, t)$  jest amplitudą fali elektronowej.

Kwadrat modułu funkcji falowej  $|\Psi(\Sigma, t)|^2$  jest **prawdopodobieństwem** (gęstością prawdopodobieństwa) znalezienia cząstki w danym obszarze przestrzeni w danym czasie. Przy czym: 0 - brak cząstki, 1 - jakaś cząstka została zarejestrowana. Można go traktować jako „intensywność” fali elektronowej.

Obowiązuje zasada superpozycji (tak jak dla światła). Zatem jeżeli mamy dwie funkcje falowe,  $\Psi_A$  i  $\Psi_B$ , możemy je zsumować, otrzymując nową funkcję falową, będącą superpozycją tych funkcji.

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad P \sim |\Psi_A + \Psi_B|^2 \neq |\Psi_A|^2 + |\Psi_B|^2$$

Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu jest proporcjonalne do kwadratu modułu sumy funkcji falowych, co oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym miejscu jest zależne od interferencji fal  $\Psi_A$  i  $\Psi_B$ .

## 2.7 Interpretacja fali elektronowej

Mamy jeden elektron, tzn. mamy jeden sygnał, że w danym czasie go zaobserwujemy. Całkowite prawdopodobieństwo, że w całej przestrzeni znajdziemy elektron musi być równe 1. Dlatego funkcja falowa musi być znormalizowana, zatem:

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1 = \int \Psi \Psi^* d\vec{r}$$

Wyrażenie może być ciągle (np. dla fali) lub dyskretne. Szukamy znormalizowanej funkcji  $\Psi$ , tzn.  $\Psi$  dzielimy/mnożymy, aby uzyskać 1.

Wróćmy do superpozycji dwóch funkcji falowych. Ogólna funkcja falowa może być liniową kombinacją dwóch funkcji falowych, gdzie  $c_1$  i  $c_2$  są współczynnikami. Każda funkcja falowa może być wyrażona w postaci zespolonej, z amplitudą  $|\Psi_i|$  oraz fazą  $\delta_i$ . Stąd moduł kwadratu funkcji falowej  $|\Psi|^2$  daje się rozwinąć do postaci:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \\ \Psi_1 &= |\Psi_1| e^{i\delta_1} \\ \Psi_2 &= |\Psi_2| e^{i\delta_2} \\ |\Psi|^2 &= c_1^2 |\Psi_1|^2 + c_2^2 |\Psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(c_1 c_2^* |\Psi_1| |\Psi_2| e^{i(\delta_1 - \delta_2)}) \end{aligned}$$

Ten wzór uwzględnia zarówno intensywności poszczególnych fal, jak i interferencję między nimi. Człon odpowiedzialny za interferencję ma postać:

$$2 \operatorname{Re} [c_1 c_2^* |\Psi_1| |\Psi_2| e^{i(\delta_1 - \delta_2)}]$$

## 2.8 Fala de Broglie’a

$$\begin{aligned} E &= h\nu, \quad E = \hbar\omega \\ p &= \frac{h}{\lambda}, \quad p = \hbar k, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

Gdzie:

- $E$  to energia,
- $\nu$  to częstotliwość,
- $\lambda$  to długość fali,
- $p$  to pęd cząstki,
- $k$  jest wektorem, który opisuje kierunek i długość fali.

## 2.9 Fala płaska

Równanie fali płaskiej:

$$\Psi(x, y, z, t) = A \exp(i(kx - \omega t))$$

Można również zapisać jako:

$$\Psi = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)\right)$$

- W zależności od położenia rzeczywista część to cosinus i to jest zwykła fala.
- Najprostszy obiekt jaki możemy mieć.
- Stojąca fala może się zdarzyć, że nie będzie płaska.
- Stojąca jednowymiarowa fala jest płaska.
- Kierunek przestrzeni może być dowolny, nie musi to być  $x$ .

Dla trzech wymiarów zapisujemy:

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - E(p)t)\right)$$

Pęd jest opisany jako:

$$\vec{p} \equiv \hbar \vec{k}$$

Dużym problemem jest całka po całej przestrzeni, bo jest nieskończona.

$$\partial_x: -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p_x \Psi,$$

$$\partial_t: i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E \Psi$$

Operator pędu:

$$\vec{P}_0 = -i\hbar \vec{\nabla}$$

## 2.10 Pakiety falowe

Zamiast jednej fali zbiór fal (jesteśmy w jednym wymiarze):

$$\Psi(x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)} dp_x$$

Wyrażenie pod całką to **fala płaska**, a  $\phi(p_x)$  to funkcja określająca pakiet falowy.

Rozważmy  $t = 0$ , wtedy funkcję falową w przestrzeni położenia ma postać:

$$\Psi(x, 0) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} dp_x$$

Funkcję falową w przestrzeni pędu możemy zapisać jako:

$$\phi(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} \Psi(x) dx$$

Jest to transformata Fouriera.

Niech  $\Psi'(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$ , wtedy:

$$\begin{aligned} \phi(p_x) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{-ip_x x}{\hbar}} \cdot e^{\frac{ip'_x x}{\hbar}} dx \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{i(p'_x - p_x)x}{\hbar}} dx \\ &= \delta(p'_x - p_x) \end{aligned}$$

Fala na przykład po wrzuceniu kamienia do wody to superpozycja różnych częstotliwości.

$$\int |\delta(p'_x - p_x)|^2 dp_x = \delta(0)$$

## 2.11 Pakiet Gaussowski

Funkcja  $\phi(p_x)$  dla pakietu Gaussowskiego ma postać:

$$\phi(p_x) = C \exp\left(-\frac{(p_x - p_0)^2}{2(\Delta p_x)^2}\right)$$

gdzie  $\Delta p_x$  oznacza szerokość pakietu, a  $p_0$  to środek pakietu.

$$\int |\phi(p_x)|^2 dp_x = 1 = |C|^2 \pi^{1/2} (\Delta p_x)$$

Stąd:

$$C = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{\Delta p_x}}$$

$$\int e^{-\alpha/\mu^2} e^{-\beta\mu^2} d\mu = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1/2}{\exp}} \frac{\beta^2}{4\alpha}$$

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - E(p_x)t)} \phi(p_x) dp_x \\ &= \dots \\ &= \pi^{-1/4} \hbar^{-1/2} (\Delta p_x)^{-1/2} e^{\frac{ip_0 x}{\hbar}} e^{-(\Delta p_x)^2 x^2 / 2\hbar^2} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{(\Delta p_x)^2}{\hbar^2}\right) = \frac{1}{(\Delta x)^2} \quad \Delta x \Delta p_x = \hbar$$

- Jeśli pakiet jest dobrze zlokalizowany (wąski) w przestrzeni, to jest źle zlokalizowany w przestrzeni pędu.
- Jeśli jest nieskończenie szeroki to nie znajdziemy elektronu.

## 2.12 Ewolucja w czasie

Energia wyrażona przez pęd:

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

Funkcja falowa w czasie:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{i\frac{p_x x - E(p_x)t}{\hbar}} \phi(p_x) dp_x \\ &= \pi^{-\frac{1}{4}} \left[ \frac{\frac{\Delta p_x}{\hbar}}{1 + i\frac{(\Delta p_x)^2 t}{m\hbar}} \right] \exp \left[ \frac{\frac{ip_0 x}{\hbar} - \left(\frac{\Delta p_x}{\hbar}\right)^2 \frac{x^2}{2} - \frac{ip_0 t}{2x\hbar}}{1 + i\frac{(\Delta p_x)^2 t}{m\hbar}} \right] \\ |\Psi(x, t)|^2 &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{\frac{\Delta p_x}{\hbar}}{\left[1 + i\frac{(\Delta p_x)^4 t^2}{m^2 \hbar^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \right] \exp \left[ \frac{-\left(\frac{\Delta p_x}{\hbar}\right)^2 (x - V_g t)^2}{1 + \frac{(\Delta p_x)^4 t^4}{m^2 \hbar^2}} \right]\end{aligned}$$

Prędkość grupowa:

$$V_g = \frac{p_0}{m}$$

Rozważamy szczególny przypadek.

$$\Delta x(t) = \frac{\hbar}{\Delta p_x} \underbrace{\left[ 1 + \frac{(\Delta p_x)^4}{m^2 \hbar^2} t^2 \right]^{1/2}}_B$$

Zawsze  $B \geq 1$ .

$$\Delta x \Delta p = \hbar B$$

Nierówność Heisenberga:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

To jest grube przybliżenie, ponieważ rzeczywistość wymaga bardziej dokładnych obliczeń.

Interpretacja  $x$  to błąd wymiaru.

$$\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

## 2.13 Para czas/energia

Transformata Fouriera:

$$\begin{cases} \Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int G(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(t) e^{i\omega t} dt \end{cases}$$

Stąd

$$\Delta\omega\Delta t \geq 1$$

Związek nieoznaczoności:

$$\Delta E\Delta t \geq \hbar$$

Zależność energii od częstotliwości:

$$E = \hbar\omega$$

## 2.14 Równanie Schrödingera

**Motywacja:** chcemy znaleźć równanie, które będzie opisywało ewolucję fali.

$$\begin{cases} \Psi_1 - \text{rozwiązanie} \\ \Psi_2 - \text{rozwiązanie} \end{cases} \Rightarrow c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 - \text{rozwiązanie}$$

Rozwiązanie równania Schrödingera jest liniowe.  $\Psi$  musi posiadać pierwszą pochodną.

Fala płaska:

$$\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i(px - Et)}{\hbar}}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} - i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p_x \Psi \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial x}} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-iE\Psi}{\hbar}$$

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

Interpretacja:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \sim p_x \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sim E_{\text{kin}}$$

Gdy dodamy potencjał  $V(x, t)$ :

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

Gdy  $V(x, t) = 0$  to mamy rozwiązanie. W trzech wymiarach:

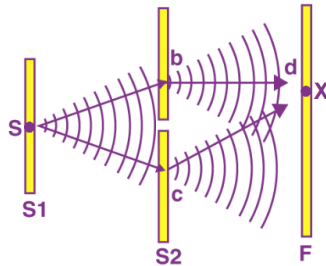
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Jest to równanie Schrödingera.

## 3 Stany kwantowe

### 3.1 Eksperyment S-G w interpretacji Feynmana

Zawartość tego wykładu pochodzi z książki "Feynman wykłady z fizyki". Feynman prowadził te wykłady na początku lat 60 i w głównej mierze zebrały uwagę profesorów gdyż były zbyt ciężkie dla studentów. Przerobimy to w taki sposób, aby to było jasne. Wprowadźmy oznaczenia.



Prawdopodobieństwo, że elektron ze stanu S przejdzie do stanu X

$[\text{Stan } X] \leftarrow [\text{Stan } S] = |\langle X|S \rangle|^2$   
będziemy nazywać amplitudą.

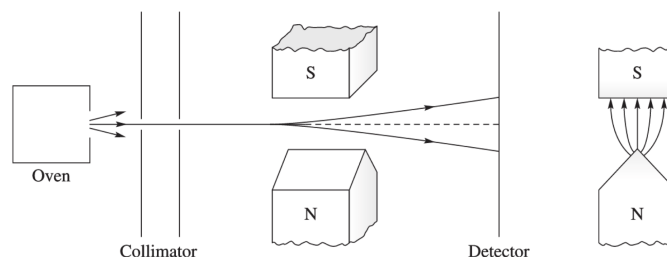
Rysunek 7: Eksperyment z dwoma szczelinami.

Źródło: Byju's

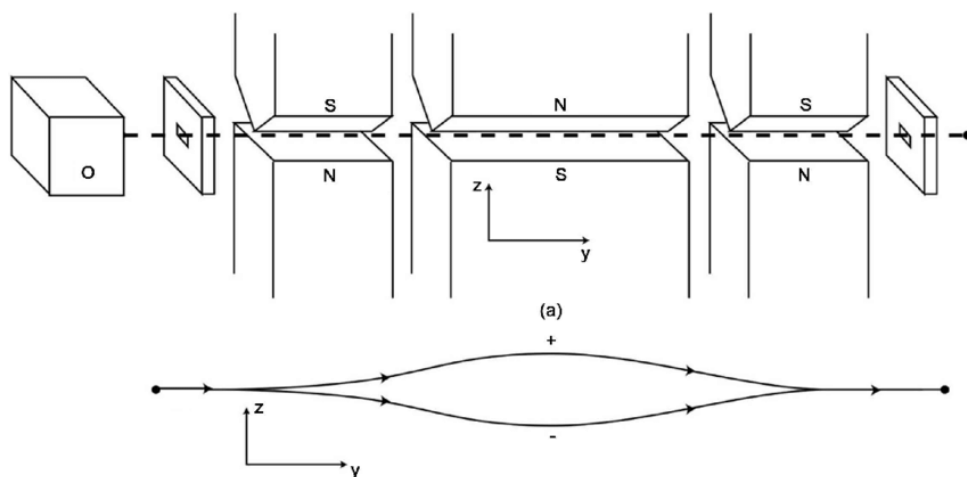
Amplitudę ze stanu  $S$  do stanu  $X$  możemy w tym przypadku zapisać dwojako, w postaci  $\langle X|1 \rangle, \langle 1|S \rangle$  jako przejścia ze stanu  $S$  do stanu 1 a następnie ze stanu 1 do stanu  $X$ , oraz analogicznie w postaci  $\langle X|2 \rangle, \langle 2|S \rangle$ . Przepiszemy korzystając z tych oznaczeń zasadę superpozycji. Jeżeli chcemy przejść ze stanu  $S$  do stanu  $X$  to będziemy to zapisywać jako sumę amplitud  $\langle X|S \rangle = \langle X|1 \rangle \langle 1|S \rangle + \langle X|2 \rangle \langle 2|S \rangle$ . Jeżeli chcemy zapisać prawdopodobieństwo to musimy obliczyć z tego moduł do kwadratu i obliczyć to wszystko w liczbach zespolonych  $|\langle X|S \rangle|^2 = |[...]|^2$ . **Pytanie** co oznacza superpozycja? Jeżeli chcemy obliczyć amplitudę to jest to suma poszczególnych amplitud. Amplituda  $S$  do  $Z$  jest superpozycją przejścia przez szczeliny.

### 3.2 Urządzenie S-G dla atomów ze spinem 1

Spin oznaczamy  $X_\beta = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \leftarrow \text{trzy rodzaje kwantowe.}$

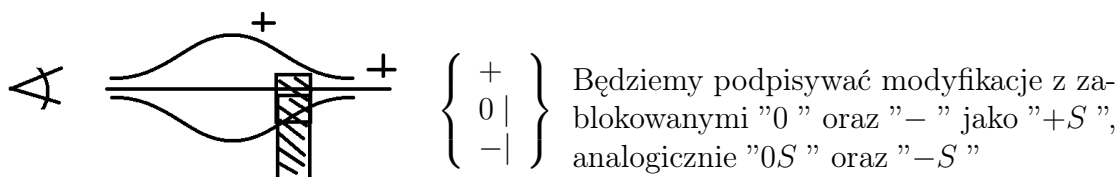


Rysunek 8: Urządzenie Sterna-Gerlacha. Źródło: PennState ESM

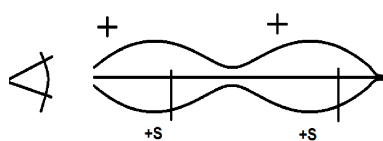


Rysunek 9: Modyfikacja urządzenia Sterna-Gerlacha. Źródło: ResearchGate

Dlaczego tak robimy? Ponieważ dzięki zmodyfikowaniu urządzenia S-G nasze atomy będą podążały jak na rysunku powyżej do jednego punktu. I to będzie nasze modyfikowane urządzenie S-G o którym dalej będziemy mówić. Następnie możemy rozważyć kolejny schemat. Możemy wstawić płytkę przez którą nie mogą przechodzić atomy, więc na końcu będziemy mieli tylko atomy nie zablokowane.

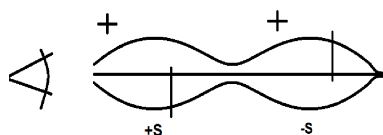


Rysunek 10: Zablokowane atomy poza "+"



$\langle +S | +S \rangle = 1$ , dlatego że wszystkie atomy przejdą najpierw górnym, a potem będą tylko i wyłącznie dostępne atomy z plusem, więc wszystkie atomy znowu przejdą, więc zawsze wychodzi 1. Jest to postulat.

Rysunek 11: Zablokowane atomy poza "+" dwa razy



$$\langle -S | +S \rangle = 0$$

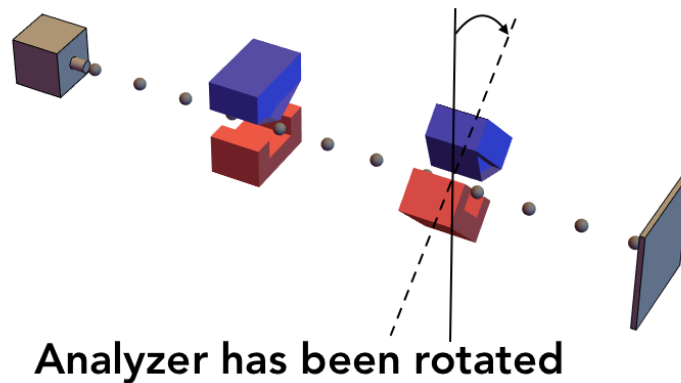
Rysunek 12: Zablokowane atomy raz poza "+" i raz poza "-"



Możemy w taki sposób wymienić różne stany początkowe i końcowe i możemy stworzyć tabelę

	$+S$	$0S$	$-S$
$+S$	1	0	0
$0S$	0	1	0
$-S$	0	0	1

Następnie rozważmy sytuację gdzie mamy "pokręcone" urządzenie S-G. Niech pierwsze urządzenie będzie się nazywało urządzeniem "S" a drugie urządzeniem "T"



Rysunek 13: Obrócone urządzenie S-G, Źródło: Deepnote

Jeżeli mamy na początku stan " $+S$ " a następnie przechodzimy przez urządzenie ze stanem " $-T$ " to co będziemy mieli?

$$\begin{Bmatrix} + \\ 0 \\ - \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} + \\ 0 \\ - \end{Bmatrix} \neq 0, \quad \langle -T | +S \rangle \neq 0$$

Jeżeli chcemy obliczyć prawdopodobieństwo przejścia ze stanu " $+S$ " do stanu " $+T$ " to możemy to obliczyć następująco

$$|\langle +T | +S \rangle|^2 = \langle +T | +S \rangle \langle +T | +S \rangle^*$$

Gdy prowadzimy kilka doświadczeń w których będziemy mieli początek w " $+S$ " a następnie przejdziemy przez urządzenia " $+T$ " i " $0T$ " oraz " $0T$ ", to prawdopodobieństwo że cząstka przejdzie końcowo przez którekolwiek z urządzeń " $T$ " jest jedynką.

$$\langle +T | +S \rangle \langle +T | +S \rangle^* + \langle 0T | +S \rangle \langle 0T | +S \rangle^* + \langle -T | +S \rangle \langle -T | +S \rangle^* = 1$$

Następnie rozważmy schemat eksperymentu gdzie najpierw mamy urządzenie "0S", następnie "0T" a końcowo "+S". Wtedy amplituda  $\langle +S|0T\rangle\langle 0T|0S\rangle^*$  będzie następująca

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{|\langle +S|0T\rangle\langle 0T|0S\rangle|^2}{|\langle 0S|0T\rangle\langle 0T|0S\rangle|^2} = \frac{|\langle +S|0T\rangle|^2}{|\langle 0S|0T\rangle|^2}$$

Rozważmy trzy schematy eksperymentu gdzie  $N$  cząstek będzie przechodzić z urządzenia "S" do urządzenia "T" i znowu do "S".

$$(1) \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow{N} \text{To urządzenie nic nie zmienia}$$

$$(2) \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow{0} \text{Zero cząstek}$$

$$(3) \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\} \xrightarrow{N} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \xrightarrow[\beta\alpha N]{\alpha\leq 1, \beta\leq 1} \text{Tylko część cząstek}$$

W przypadku eksperymentu (3), urządzenie "T" jest bardziej restrykcyjne niż w przypadku eksperymentu (2), jednak mimo tego końcowo przechodzi niezerowa ilość cząstek. To jest przykład zupełnie kwantowy. Można to zrozumieć analogicznie w kontekście wektorów, przy standardowym rzutowaniu najpierw na oś  $OY$  a następnie na  $OX$  zawsze kończymy w zerze, jednak gdybyśmy mieli dodatkowe osie  $OY'$  oraz  $OX'$  i rzutowali po kolei  $OY \rightarrow OY' \rightarrow OX$  to pomimo nałożenia dodatkowego restrykcyjnego rzutowania otrzymujemy wynik niezerowy. Ze schematu drugiego widzimy

$$a = 0 = |\langle 0S|+T\rangle||\langle +T|+S\rangle| + |\langle 0S|0T\rangle||\langle 0T|+S\rangle| + |\langle 0S|-T\rangle||\langle -T|+S\rangle|$$

Amplitudy mamy interferencyjne i w rezultacie mamy 0. Ze schematu pierwszego natomiast

$$a = 1 = |\langle +S|+T\rangle||\langle +T|+S\rangle| + |\langle +S|0T\rangle||\langle 0T|+S\rangle| + |\langle +S|-T\rangle||\langle -T|+S\rangle|$$

### 3.3 Bazy

Niech  $|+T\rangle = |1\rangle$ ,  $|0T\rangle = |2\rangle$ ,  $|-T\rangle = |3\rangle$ . Wtedy możemy zapisać amplitudę  $a$  jako sumę

$$a = \sum_{i=1}^3 \langle +S|i\rangle\langle i|+S\rangle = 1 = \langle +S|+S\rangle$$

Dzięki temu możemy zapisać niezależnie od tego jakie mamy urządzenia. Dla schematu z urządzeniami  $S$  oraz  $R$  mamy

$$\left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \middle| \right\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\} \iff a = \langle +R|+S\rangle = \sum_{i=1}^3 \langle +R|i\rangle\langle i|+S\rangle$$

Zapiszmy  $|+R\rangle = |\chi\rangle$ ,  $|+S\rangle = |\phi\rangle$ , i wtedy mamy zapis które wszędzie można spotkać w mechanice kwantowej

$$\langle \chi | \phi \rangle = \sum_i \langle \chi | i \rangle \langle i | \phi \rangle$$

Możemy z tego zapisać kilka reguł (pod warunkiem że  $i \neq j$ )

$$\langle i | i \rangle = 1$$

$$\langle i | j \rangle = 0$$

Przepiszmy równanie które już wcześniej wyliczyliśmy w tym rozdziale.

$$\langle +T | +S \rangle \langle +T | +S \rangle^* + \langle 0T | +S \rangle \langle 0T | +S \rangle^* + \langle -T | +S \rangle \langle -T | +S \rangle^* = 1.$$

Łącząc je z równaniem dające wynik amplitudy  $a = 1$  dostajemy zależności

$$\langle +S | +T \rangle = \langle +T | +S \rangle^*$$

$$\langle +S | 0T \rangle = \langle 0T | +S \rangle^*$$

$$\langle +S | -T \rangle = \langle -T | +S \rangle^*$$

Daje nam to kolejną regułę

$$\langle \chi | \phi \rangle = \langle \phi | \chi \rangle^*$$

### 3.4 Operatory

Amplitudę że przejdziemy ze stanu  $+S$  do  $0R$  możemy zapisać jako

$$a = \langle 0R | \dots \rangle \langle \dots | \dots \rangle \dots \langle \dots | \dots \rangle \langle \dots | +S \rangle = \langle 0R | A | +S \rangle$$

gdzie  $A$  to są różne operacje związane ze zbiorem urządzeń. Przez  $\hat{A}$  będziemy oznaczać operator generalny. Możemy też zapisać macierz operatora  $\hat{A}$ . Niech  $|+S\rangle$ ,  $|0S\rangle$ ,  $|-S\rangle$  będą stanami naszej bazy. Wtedy mamy

	+	0	-
+	$\langle +   \hat{A}   + \rangle$	$\langle +   \hat{A}   0 \rangle$	$\langle +   \hat{A}   - \rangle$
0	$\langle 0   \hat{A}   + \rangle$	$\langle 0   \hat{A}   0 \rangle$	$\langle 0   \hat{A}   - \rangle$
-	$\langle -   \hat{A}   + \rangle$	$\langle -   \hat{A}   0 \rangle$	$\langle -   \hat{A}   - \rangle$

Powyższe nazywamy macierzą operatora  $\hat{A}$  w bazie takiej jak wyżej podanej. Dajemy też czapkę nad operatorem aby zawsze było wiadomo że chodzi nam o operator, ale nie zawsze trzeba to pisać. Operator nigdy nie jest zależny od bazy ale macierz operatora zawsze jest w jakiejś bazie. Następnie wyprowadźmy parę własności.

$$\begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_S \begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_{T_i} \hat{A} \begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_{T_j} \begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_R = \begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_S \hat{A} \begin{pmatrix} + \\ 0 \\ - \end{pmatrix}_R$$

Możemy powiedzieć że weźmiemy bazę tego urządzenia  $T$  i wtedy możemy to zapisać inaczej jako

$$\sum_{ij} \langle 0R|j\rangle \langle j|A|i\rangle \langle i| + S\rangle = \langle OR|A| + S\rangle$$

Inaczej możemy zapisać, uogólniając tą regułę, że

$$\langle \chi|A|\phi\rangle = \sum_{ij} \langle \chi|j\rangle \langle j|A|i\rangle \langle i|\phi\rangle$$

Niech urządzenie  $C$  to urządzenie  $B$  które stoi tuż po urządzeniu  $A$ .

$$\{C\} = \{A\}\{B\} = \{A\} \left\{ \begin{array}{c} + \\ 0 \\ - \end{array} \right\}_T \{B\}$$

Przez to możemy zapisać

$$\langle j|C|i\rangle = \sum_{ij} \langle j|B|k\rangle \langle k|A|i\rangle$$

A także zapisać to jak mnożenie macierzowe

$$\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B} \rightarrow C = A \cdot B$$

### 3.5 Przekształcenia bazy

Powiedzmy że  $\hat{A}$  - operator. Mamy też dwie dowolne ortonormalne bazy  $\{1\}$  oraz  $\{2\}$ . Pytanie jest takie: powiedzmy że mamy operator  $\langle i_1|\hat{A}|j_1\rangle$ . W jaki sposób będą wyglądały elementy macierzowe operatora  $\hat{A}$  w bazie  $\{2\}$ ? Do tego potrzebujemy przekształcenia bazy.

$$|i_2\rangle = \sum_{j_1} D_{i_2 j_1} |j_1\rangle$$

Wprowadźmy też tutaj nazewnictwo  $\langle j|$  - stan "bra",  $|i\rangle$  - stan "kiet". Jeżeli  $|i\rangle$  - baza, a  $|\phi\rangle$  - stan, i jeżeli z tych mamy amplitudy  $\langle i|\phi\rangle = C_i$ ,  $\langle j|\phi\rangle = C_j$ , to wtedy możemy powiedzieć że

$$|\phi\rangle = \sum_i C_i |i\rangle$$

Gdzie  $C_i$  to amplitudy lub współczynniki. Możemy też pisać

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle$$

W takiej sytuacji piszemy że jakieś  $\chi$  jest wektorem, jakimś rozłożeniem w bazie przestrzeni którą mamy. Niech też wektor "kiet" będzie

$$|\chi\rangle = \sum_i |i\rangle D_i.$$

Wtedy wektor "bra" możemy zapisać następująco

$$\langle \chi| = \sum_j D_j^* \langle j|.$$

Dlaczego tak piszemy? Zobaczmy że dzięki naszemu zapisowi mamy poniższe

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1 = \sum_{ij} \langle i | j \rangle D_i^* D_j.$$

Wtedy jeżeli mamy policzyć amplitudę  $\langle \chi | \phi \rangle$  mamy

$$\langle \chi | \chi \rangle = \sum_{ij} D_j^* \langle j | i \rangle C_i = \sum_i D_i^* C_i$$

I w taki sposób będziemy obliczać powyższą amplitudę z przekształceniem bazy. Zapiszmy też

$$\langle i_2 | A | j_2 \rangle = \left( \sum_k D_{il}^* \langle l_1 | \right) A \left( \sum_k D_{jk} | k_1 \rangle \right) = \sum_{lk} D_{il}^* D_{jk} \langle l_1 | A | k_1 \rangle$$

Nie wszystkie bazy są takie same, każde zagadnienie potrzebuje odpowiedniej (wygodnej) bazy i będziemy się tego uczyć.

### 3.6 Równanie Schrödingera

Czas wpływa na ewolucję dowolnego układu kwantowego.  $U(t_2, t_1)$  - operator ewolucji.

$$\langle \chi | \hat{U}(t_2, t_1) | \phi \rangle - \text{amplituda, } | \phi \rangle \xrightarrow{t_1 \rightarrow t_2} | \chi \rangle$$

$$\langle i | \hat{U}(t_2, t_1) | j \rangle, \text{ gdzie } t_2 - \text{czas końcowy, } t_1 - \text{czas początkowy}$$

Mówimy, że operator ewolucji posiada własność

$$U(t_3, t_1) = U(t_3, t_2)U(t_2, t_1) \leftarrow \text{postulat}$$

Dla  $\delta t$  małego czasu możemy wypisywać, że stan układu w czasie

$$| \psi(t + \Delta t) \rangle = U(t + \Delta t, t) | \psi(t) \rangle$$

Możemy obliczyć współczynniki amplitudy dla stanu bazowego i

$$C_i(t + \Delta t) \leftarrow \langle i | \psi(t + \Delta t) \rangle = \langle i | U(t + \Delta t, t) | \psi(t) \rangle = \sum_j \langle i | U(t + \Delta t, t) | j \rangle \langle j | \psi(t) \rangle \rightarrow C_j(t)$$

$$C_j(t + \Delta t) = \sum_j U_{ij}(t + \Delta t, t) C_j(t)$$

Mamy też postulat

$$U_{ij}(t + \Delta t, t) = \delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} H_{ij}(t) \Delta t$$

Gdzie  $\frac{i}{\hbar} H_{ij}(t)$  jest wygodnym elementem macierzowym i korzystnym później. Gdy mamy operator  $U_{ij}(t, t)$  to nic się nie zmienia [trywialne]. Wykonajmy teraz kilka przekształceń

$$C_j(t + \Delta t) = \sum_j (\delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} H_{ij}(t) \Delta t) C_j(t)$$

$$C_j(t + \Delta t) = C_j(t) - \frac{i}{\hbar} \Delta t \sum_j H_{ij} H(t) C_j(t)$$

$$\frac{C_j(t + \Delta t) - C_j(t)}{\Delta t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_j H_{ij}(t) C_j(t)$$

Korzystając teraz z zapisu  $\dot{c}_i(t)$  - pochodna po czasie, zapiszmy

$$i\hbar\dot{c}_i(t) = \sum_j H_{ij}(t)C_j(t)$$

Niech także

$$\vec{c}(t) = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Wtedy możemy zapisać

$$i\hbar\vec{\dot{c}}(t) = \hat{H}(t)\hat{C}(t)$$

**Pytanie** czy skoro  $H$  jest zależne od czasu tutaj, to później też takie będzie czy raczej stałe? To będzie zależać od zagadnienia, ale łatwiej jest jak nie ma tej zależności. Wiemy też że cząstka musi być w jakimś stanie, więc

$$\sum_i |C_i(t)|^2 = 1.$$

**Pytanie** skoro  $c$  jest niewiadoma to czy  $H$  jest znane?  $H$  jest znane (sztuka rozsądnego zgadywania) i takie aby równanie było poprawne.

**Pytanie** czy  $i$  to jest stan z bazy? Tak

### 3.7 Przykład: Ewolucja atomu z 2 stanami w polu laserowym

Powiedzmy, że mamy atom z 2 stanami (przybliżenie/uproszczenie). Wtedy mamy

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad H = \hbar \begin{pmatrix} -\epsilon & \nu \\ \nu & \epsilon \end{pmatrix}$$

$$\epsilon, \nu \in \mathcal{R}, \quad c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0$$

gdzie wartości przy drugim  $\hbar$  to operator współdziałania

**Pytanie** wiemy że  $\epsilon$  może być dowolne, ale kiedy zmienia się  $\nu$ ? Wpływa na to intensywność lasera i częstość lasera. Mając stany bazy i operator współdziałania możemy mieć  $\nu$ .

**Pytanie** czy w macierzy  $H$  po skosach mają być te same rzeczy? Tak. Co jeżeli

$$H = \hbar \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}?$$

$$\begin{cases} i\hbar\dot{c}_1 = E_1 C_1 \\ i\hbar\dot{c}_2 = E_2 C_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = C_1(0) \exp\left\{\frac{-iE_1 t}{\hbar}\right\} \\ C_2 = \dots \end{cases}$$

### 3.8 Funkcja falowa

Elektron może być w stanach  $x_1, x_2, \dots$

**Pytanie** ile jest stanów,  $\infty$  czy nie? Baza może być skończona lub nieskończona. Gdy baza jest nieskończona mamy przestrzeń Hilberta, tak jest w przyrodzie.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i (i|X_i) = \int c(x)|x\rangle dx \\ \psi(x) &= C(x) - \text{funkcja falowa} \\ \langle x|\psi\rangle &= c_x = c(x) \end{aligned}$$

Często będzie baza własna

$$|j\rangle = f_j(x) \leftarrow \text{standardowy sposób opisanie stanów i bazy}$$

Współczynniki przy każdym ze stanów, amplitudy, nazywamy funkcją falową. Stan można zapisać jako przekształcenie bazy kombinacją liniową.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum |c_i|^2 &= 1 \\ \Rightarrow \int |\psi(x)|^2 dx &= 1 \\ \langle \phi|\psi\rangle &= \sum_i \langle \phi|i\rangle \langle i|\psi\rangle = \\ &= \int \langle \phi|x\rangle \langle x|\psi\rangle dx = \\ &= \int \phi^*(x)\psi(x) dx \end{aligned}$$

## 4 Równanie Schrödingera: Własności

### 4.1 Zachowanie prawdopodobieństwa

W mechanice kwantowej funkcja falowa  $\psi(\vec{r}, t)$  opisuje stan cząstki. Z równania Schrödingera

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

można wyprowadzić zasady zachowania prawdopodobieństwa. Zakładamy, że potencjał  $V(\vec{r}, t)$  jest funkcją ciągłą lub ma skończone skoki (czyli skończoną wysokość skoków, nawet jeśli może być ich nieskończenie wiele).

Z definicji gęstości prawdopodobieństwa

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

oraz warunku unormowania funkcji falowej

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

wynika, że całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w całej przestrzeni wynosi 1. Aby to było spełnione w każdym momencie czasu, pochodna całkowitego prawdopodobieństwa po czasie musi być równa zero:

$$\frac{d}{dt} \int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 0.$$

Powyższe równanie można przekształcić do postaci równania ciągłości. Najpierw zapisujemy pochodną jako

$$\int_V \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d\vec{r} = 0.$$

Podstawiając wyrażenie z równania Schrödingera (i jego sprzężenia zespolonego)

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

otrzymujemy

$$\begin{aligned} \int_V \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) d\vec{r} &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) d\vec{r} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_V \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) d\vec{r} \\ &= - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d\vec{r}. \end{aligned}$$

Zgodnie z twierdzeniem Gaussa (znanym też jako twierdzenie Greena–Ostrogradskiego), możemy tę całkę objętościową zapisać jako całkę powierzchniową

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d\vec{r} = \int_{\partial V} \vec{j} d\vec{S},$$



gdzie

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) = \text{Re} \left\{ \psi^* \frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} \psi \right\}$$

jest gęstością prądu prawdopodobieństwa. Ostatecznie otrzymujemy równanie ciągłości

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0,$$

co formalnie wyraża zasadę zachowania prawdopodobieństwa — analogiczną do równania zachowania masy w hydrodynamice.

## 4.2 Obserwable – wielkości obserwowalne

W mechanice kwantowej **obserwable** (ang. observable) to fizyczna wielkość, którą można zmierzyć eksperymentalnie, np. położenie, pęd, energia czy spin. Każdej obserwable odpowiada hermitowski operator  $\hat{A}$  działający na funkcje falowe przestrzeni Hilberta. Wartość średnia obserwable  $\hat{A}$  w stanie opisanym funkcją falową  $\psi(\vec{r}, t)$  dana jest przez wyrażenie:

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

Operator  $\hat{A}$  musi być hermitowski, aby wartości średnie  $\langle \hat{A} \rangle$  były liczbami rzeczywistymi, zgodnie z wymaganiami eksperymentu:

$$\langle \hat{A} \rangle \in \mathbb{R}.$$

Dla hermitowskiego operatora  $\hat{A}$  zachodzi również

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\hat{A}\psi) d\vec{r} = \int (\hat{A}\psi)^* \psi d\vec{r}.$$

**Przykłady obserwable:**

- Średnia wartość położenia:

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

- Średnia wartość funkcji  $f(\vec{r}, t)$ :

$$\langle f(\vec{r}, t) \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) f(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d\vec{r}.$$

- Średnia wartość pędu (w reprezentacji położeniowej, po transformacji Fouriera):

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \psi^*(\vec{r}, t) \left( -i\hbar \vec{\nabla} \right) \psi(\vec{r}, t) d\vec{r}.$$

### Przykład: Operator spinu $\hat{S}$

Rozważmy cząstkę o trzech możliwych stanach własnych spinu:  $|+\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|-\rangle$ , dla których zachodzi

$$\begin{aligned}\langle +|\hat{S}|+\rangle &= +1, \\ \langle 0|\hat{S}|0\rangle &= 0, \\ \langle -|\hat{S}|-\rangle &= -1.\end{aligned}$$

Dla stanu ogólnego

$$|\psi\rangle = C_+ |+\rangle + C_0 |0\rangle + C_- |-\rangle,$$

średnia wartość operatora spinu wynosi

$$\langle \hat{S} \rangle = \langle \psi | \hat{S} | \psi \rangle = |C_+|^2 \cdot (+1) + |C_0|^2 \cdot 0 + |C_-|^2 \cdot (-1) = |C_+|^2 - |C_-|^2.$$

Powyższy wynik pokazuje, że średnia wartość operatora zależy jedynie od składowych stanu własnego spinu o wartościach różniących się znakiem.

### 4.3 Twierdzenie Ehrenfesta

W mechanice klasycznej ruch cząstki opisywany jest przez równania Hamiltona

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \\ \frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}), \end{cases}$$

co prowadzi do analogicznych równań dla wartości średnich w mechanice kwantowej

$$\begin{cases} \frac{d\langle \vec{r} \rangle}{dt} = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}, \\ \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle. \end{cases}$$

Dla porównania, druga zasada dynamiki Newtona ma postać:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}) = \vec{F}.$$

Wartość średnia wektora położenia  $\vec{z}$  wyraża się jako

$$\langle \vec{z} \rangle = \begin{pmatrix} \langle x \rangle \\ \langle y \rangle \\ \langle z \rangle \end{pmatrix}.$$

Rozpocznijmy analizę twierdzenia Ehrenfesta od wyznaczenia pochodnej czasowej wartości średniej położenia:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int \psi^*(\vec{r}, t) x \psi(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} d\vec{r} + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi d\vec{r} \\
&\stackrel{\text{RS}}{=} \frac{1}{i\hbar} \left( \int \psi^* x \hat{H} \psi d\vec{r} - \int (\hat{H} \psi)^* x \psi d\vec{r} \right) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( \int \psi^* x \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V \psi \right) d\vec{r} - \int \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V \psi^* \right) x \psi d\vec{r} \right) \\
&= \frac{i\hbar}{2m} \int [\psi^* x \nabla^2 \psi - (\nabla^2 \psi^*) x \psi] d\vec{r} = *.
\end{aligned}$$

Aby uprościć ten wyraz, skorzystamy z tożsamości Greena:

$$\int_V [u \nabla^2 v + (\vec{\nabla} u) \cdot (\vec{\nabla} v)] d\vec{r} = \int_S u (\vec{\nabla} v) d\vec{s},$$

gdzie  $u = u(x, y, z)$ ,  $v = v(x, y, z)$  są funkcjami o odpowiednim zachowaniu na brzegu (zanikają do zera). Zatem

$$\begin{aligned}
\int (\nabla^2 \psi^*) x \psi d\vec{r} &= \underbrace{\int_S x \psi (\vec{\nabla} \psi^*) d\vec{s}}_{=0} - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{r} \\
&= - \int (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{r} \\
&= \underbrace{\int_S \psi^* \vec{\nabla} (x \psi) d\vec{s}}_{=0} + \int \psi^* \nabla^2 (x \psi) d\vec{r} \\
&= \int \psi^* \nabla^2 (x \psi) d\vec{r}.
\end{aligned}$$

Wracając do wyrażenia \*, mamy

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle x \rangle &= * = \frac{i\hbar}{2m} \int \psi^* (x \nabla^2 \psi - \nabla^2 (x \psi)) d\vec{r} \\
&= -\frac{i\hbar}{m} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} d\vec{r}.
\end{aligned}$$

Z definicji operatora pędu w kierunku  $x$ :

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

wynika, że

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m} \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi d\vec{r} = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_x \rangle.$$

Analogicznie, pochodna wartości średniej pędu wyraża się przez

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_x \rangle = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Powyższe dwa równania stanowią treść twierdzenia Ehrenfesta i pokazują, że średnie wartości położenia i pędu w mechanice kwantowej zmieniają się zgodnie z klasycznymi równaniami ruchu.

#### 4.4 Stacjonarne równanie Schrödingera (niezależne od czasu)

W celu rozwiązania równania Schrödingera w ogólnej postaci, często zakłada się, że funkcja falowa układu kwantowego może być rozdzielona na część zależną od współrzędnych przestrzennych oraz część zależną od czasu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot f(t).$$

Podstawiając tę postać do ogólnego, czasowego równania Schrödingera:

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

otrzymujemy

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{df(t)}{dt} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right] f(t).$$

Dzieląc obie strony przez  $\psi(\vec{r})f(t)$ , otrzymujemy

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right].$$

Lewa strona równania zależy wyłącznie od czasu, a prawa wyłącznie od współrzędnych przestrzennych. Oznacza to, że obie strony muszą być równe stałej, którą oznaczamy przez  $E$ . Jest to tzw. energia całkowita układu

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E, \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Otrzymujemy w ten sposób układ równań

$$\begin{cases} i\hbar \frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \end{cases}$$

Pierwsze z równań ma rozwiązanie

$$f(t) = c \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right).$$

Drugie równanie jest tzw. stacjonarnym równaniem Schrödingera (SRS) i ma postać

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}),$$

gdzie operator Hamiltona  $\hat{H}$  dany jest przez

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

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, co oznacza, że jego wartości własne  $E$  są zawsze rzeczywiste. Oznacza to, że funkcje własne  $\psi_n$  odpowiadają rzeczywistym wartościom energii.

Jeśli  $\psi_n$  jest rozwiązaniem równania Schrödingera, to jego sprzężenie zespolone  $\psi_n^*$  również jest rozwiązaniem (o ile potencjał  $V(\vec{r})$  jest rzeczywisty). Wynika to z faktu, że równanie Schrödingera jest liniowe i zachowuje postać względem sprzężenia zespolonego.

W konsekwencji, jeśli  $\psi_n$  nie jest funkcją rzeczywistą, możemy zbudować dwie rzeczywiste funkcje falowe

$$\operatorname{Re}[\psi_n] = \frac{\psi_n + \psi_n^*}{2}, \quad \operatorname{Im}[\psi_n] = \frac{\psi_n - \psi_n^*}{2i},$$

które również spełniają stacjonarne równanie Schrödingera. Dzięki temu często można wybierać rozwiązania rzeczywiste, co bywa wygodne zarówno obliczeniowo, jak i interpretacyjnie.

Z powyższych powodów analiza stacjonarnego równania Schrödingera odgrywa centralną rolę w mechanice kwantowej – pozwala znaleźć dozwolone poziomy energetyczne układu oraz odpowiadające im stany stacjonarne.

## 4.5 Własności stanów własnych energii

Funkcje własne operatora Hamiltona  $\hat{H}$ , oznaczane jako  $\psi_E(\vec{r})$ , spełniają równanie Schrödingera  $\hat{H}\psi_E = E\psi_E$ , gdzie  $E$  jest odpowiadającą im wartością własną, interpretowaną jako energia stanu. Zakładamy, że funkcje  $\psi_E(\vec{r})$  są unormowane

$$\int \psi_E^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) d\vec{r} = 1,$$

oraz ortogonalne względem siebie dla różnych wartości energii

$$\int \psi_E^*(\vec{r})\psi_{E'}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad \text{dla } E \neq E'.$$

Rozważmy teraz dowód ortogonalności stanów własnych odpowiadających różnym wartościom energii. Zakładamy, że  $\hat{H}$  jest hermitowski, tzn. spełnia warunek

$$\int \phi^*(\vec{r})\hat{H}\psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int (\hat{H}\phi(\vec{r}))^*\psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Jeśli  $\hat{H}\psi_E = E\psi_E$  i  $\hat{H}\psi_{E'} = E'\psi_{E'}$ , to

$$\begin{aligned} \psi_{E'}^*\hat{H}\psi_E &= E\psi_{E'}^*\psi_E, \\ (\hat{H}\psi_{E'})^*\psi_E &= E'\psi_{E'}^*\psi_E. \end{aligned}$$

Z powyższych równań wynika, że

$$(E - E')\psi_{E'}^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) = 0.$$

Po całkowaniu po całej przestrzeni mamy

$$(E - E') \int \psi_{E'}^*(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) d\vec{r} = 0.$$

Dla  $E \neq E'$  całka musi być równa zero, czyli funkcje własne odpowiadające różnym wartościom energii są ortogonalne.

Z faktu, że operator Hamiltona jest hermitowski, wynika również, że jego funkcje własne tworzą pełną bazę przestrzeni Hilberta. Oznacza to, że każdą funkcję falową  $\Psi(\vec{r}, t)$  można przedstawić jako kombinację liniową funkcji własnych Hamiltonianu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\vec{r}),$$

gdzie suma biegnie po wszystkich stanach odpowiadających różnym energiom, w tym zdegenerowanym.

### Przypadek degeneracji

W przypadku degeneracji, tzn. gdy istnieje więcej niż jeden liniowo niezależny stan własny  $\psi_{E_i}$  o tej samej energii  $E$ , można przeprowadzić proces ortogonalizacji w celu uzyskania ortonormalnej bazy. Wykorzystuje się do tego metodę Grama-Schmidta:

$$\begin{aligned}\phi_{E_1} &= \psi_{E_1}, \\ \phi_{E_2} &= \psi_{E_2} + a_{21}\phi_{E_1}, \\ \phi_{E_3} &= \psi_{E_3} + a_{31}\phi_{E_1} + a_{32}\phi_{E_2}, \\ &\vdots\end{aligned}$$

Współczynniki  $a_{ij}$  dobiera się tak, aby funkcje  $\phi_{E_i}$  były ortogonalne

$$a_{ij} = - \int \phi_{E_i}^*(\vec{r}) \psi_{E_j}(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Po przeprowadzeniu ortogonalizacji uzyskujemy ortonormalną bazę stanów zdegenerowanych.

### Rozwiązanie równania Schrödingera w bazie funkcji własnych

Rozwijając ogólną funkcję falową w bazie  $\{\psi_E\}$ :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E C_E(t) \psi_E(\vec{r}),$$

możemy wstawić ten rozwinięty stan do czasozależnego równania Schrödingera

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

gdzie  $\tilde{H}$  jest (być może różnym od  $\hat{H}$ ) operatorem Hamiltona.

Podstawiając rozwinięcie do równania

$$i\hbar \sum_E \dot{C}_E(t) \psi_E(\vec{r}) = \sum_E C_E(t) E \psi_E(\vec{r}).$$

Wykorzystując ortogonalność funkcji  $\psi_E$ , uzyskujemy równania różniczkowe dla współczynników  $C_E(t)$ :

$$i\hbar\dot{C}_E(t) = EC_E(t).$$

Rozwiązaniem jest

$$C_E(t) = C_E(t_0) \cdot \exp\left(-\frac{iE(t-t_0)}{\hbar}\right),$$

co pokazuje, że każdy współczynnik rozwinięcia ewoluuje w czasie jako faza zespolona zależna od energii.

**Wniosek:** Przedstawienie stanu kwantowego w bazie funkcji własnych Hamiltonianu upraszcza rozwiązanie równania Schrödingera, ponieważ czasowa ewolucja sprowadza się do prostych czynników fazowych.

## 5 Proste zagadnienia 1D

Przypomnienie. Równanie Schrödingera:

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

Jest to fundamentalne równanie opisujące ewolucję funkcji falowej cząstki kwantowej w czasie i przestrzeni. W przypadku potencjału niezależnego od czasu, rozwiązania można rozdzielić na część przestrzenną i czasową, co prowadzi do równania stacjonarnego:

$$V \neq V(t) \implies \Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad ; \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

Funkcja falowa  $\Psi(x, t)$  nie opisuje cząstki jako punktu, lecz daje rozkład prawdopodobieństwa znalezienia jej w danym miejscu i czasie, co wynika z interpretacji Borna:

$$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

Prąd prawdopodobieństwa  $j(x, t)$  wyraża przepływ prawdopodobieństwa i jest związany z zachowaniem prawdopodobieństwa w czasie, co jest kwantowym odpowiednikiem przepływu cząstek:

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) - \Psi(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^*(x, t) \right) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \Psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi(x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right)$$

### 5.1 Swobodna cząstka (tzn. $V = 0$ , potencjał wszędzie jest zerowy)

Rozwiązanie równania Schrödingera dla swobodnej cząstki to fale płaskie o postaci  $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ , gdzie  $k$  jest wektorem falowym związanym z energią kinetyczną cząstki. Energia jest zawsze nieujemna, a funkcje falowe muszą być ograniczone, co wymusza rzeczywiste wartości  $k$ .

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

gdzie:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

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

$k \in \mathbb{R}$ , bo inaczej mamy rozbieżne  $\psi(x)$ .

$E \geq 0$ , bo  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ , a  $2m > 0$ ,  $\hbar > 0$ .

Natomiast  $E$  wyraża się wzorem:

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



### 5.1.1 Zagadnienie na liczbę własną operatora pędu

Operator pędu  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  ma funkcje własne postaci fal płaskich, a wartości własne odpowiadają momentom pędu  $\pm\hbar k$ . To pokazuje dualizm falowo-korpuskularny: cząstka ma jednocześnie cechy fali i cząstki.

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

$$\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

$p_x$  to liczba własna operatora pędu.

Dostajemy:

$$\psi(x) = C e^{ip_x x/\hbar} \implies p_x = \pm\hbar k$$

$$\psi(x, t) = (A e^{ikx} + B e^{-ikx}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

Ponieważ  $w = \frac{E}{\hbar}$ , to:

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - wt)} + B e^{-i(kx + wt)}$$

Dalej spojrzymy na różne przypadki:

•  $B = 0$

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - wt)}$$

$$P(x, t) = |\psi|^2 = |A|^2$$

$$j = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = \frac{p}{m} |A|^2 = \nu |A|^2$$

Symbol  $\nu$  oznacza prędkość. Gdy  $B = 0$ , fala jest biegnąca w prawo, prąd prawdopodobieństwa jest dodatni, co oznacza przepływ cząstek w tym kierunku. Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki jest jednakowe w całej przestrzeni - cząstka jest całkowicie rozproszona

•  $A = 0$  Analogicznie:

$$j = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2 = -\nu |B|^2$$

Gdy  $A = 0$ , fala biegnie w lewo, prąd jest ujemny, co odpowiada przepływowi w przeciwnym kierunku.

$$\bullet A = B$$

$$\psi(x, t) = A (e^{ikx} + e^{-ikx}) e^{-i\omega t} = C \cos(kx) e^{-i\omega t}$$

gdzie  $C = 2A$ .

Wynikiem jest:

$$x = \frac{\pm \frac{\pi}{2} + n\pi}{k}, n \in \mathbb{N} \implies \cos(kx) = 0$$



Rysunek 14: Fala stojąca.

Gdy  $A = B$  otrzymujemy węzły równomiernie rozmieszczone na osi  $x$  - mamy falę stojącą (nieruchomą)  $\psi(x) \propto \cos(kx)$ , gdzie prawdopodobieństwo jest nierównomiernie rozłożone i nie ma przepływu prądu.

$$\bullet A \neq B$$

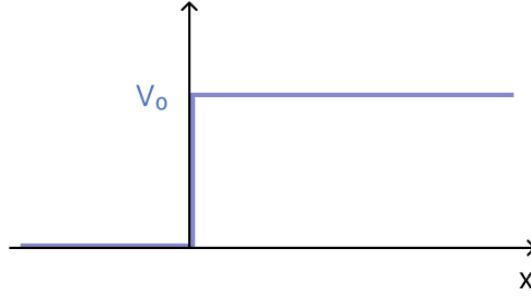
$$p(x) = |A|^2 + |B|^2 + (AB^* e^{i2kx} + A^* B e^{-i2kx})$$

$$j = \nu (|A|^2 - |B|^2)$$

Gdy  $A \neq B$ , fala jest superpozycją biegnących fal, a prąd jest różnicą ich natężeń, co oznacza przepływ prawdopodobieństwa w kierunku dominującej składowej. Strumień będzie albo w jednym, albo w drugim kierunku. Zależy czy większe jest  $A$  czy  $B$ .

## 5.2 Potencjał schodkowy

Potencjał schodkowy to jedno z najprostszych i najważniejszych zagadnień w mechanice kwantowej, ilustrujące zachowanie cząstki napotykającej nagłą zmianę potencjału. Model ten jest podstawą do zrozumienia zjawisk takich jak odbicie i przejście cząstek na granicy różnych obszarów potencjału.



Rysunek 15: Potencjał schodkowy.

$$v(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x \geq 0 \end{cases}$$

Rozważmy trzy podstawowe przypadki energii cząstki względem wysokości schodka:  $E < 0$ ,  $0 < E < V_0$  oraz  $E > V_0$ .

- $E < 0$

Brak rozwiązań (bo  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \text{const}, \forall x \in \mathbb{R}$ ).

Dla energii ujemnej nie istnieją fizyczne rozwiązania równania Schrödingera w całej przestrzeni, ponieważ wówczas druga pochodna funkcji falowej byłaby stała, co prowadzi do rozwiązań nielocalizowanych i nieakceptowalnych fizycznie. Innymi słowy, nie ma dopuszczalnych stanów o ujemnej energii dla swobodnej cząstki w tym modelu.

- $0 < E < V_0$

Dla  $x < 0$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0$$

$$k = \left( \frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2}$$

Dla  $x < 0$  cząstka zachowuje się jak swobodna fala o energii  $E$ , natomiast dla  $x > 0$ , gdzie potencjał jest wyższy niż energia, funkcja falowa ma charakter wykładniczo malejący.

Dla  $x > 0$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) - \kappa^2 \psi(x) = 0$$

$$\kappa = \left( \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \right)^{1/2}$$

Zatem dostajemy:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \implies \psi(x) = De^{-\kappa x}, & x > 0 \end{cases}$$

W obszarze, gdzie energia jest mniejsza od potencjału, funkcja falowa w obszarze  $x > 0$  maleje wykładniczo, co oznacza, że cząstka ma niezerowe, choć malejące prawdopodobieństwo znalezienia się w obszarze potencjału wyższego niż jej energia - jest to efekt tunelowania kwantowego.

Jaki jest związek między wszystkimi współczynnikami? Zobaczmy. Szukamy warunków ciągłości.

$$\psi(x) \in X(-\infty, \infty) \implies \text{dla } x = 0 : Ae^0 + Be^0 = De^0 \implies A + B = D$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \in X(-\infty, \infty) \implies \text{dla } x = 0 : ik(A - B) = -\kappa D$$

Warunki ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy  $x = 0$  pozwalają wyznaczyć relacje między amplitudami fal odbitych i transmitowanych.

Dostajemy:

$$\begin{cases} A = \frac{1+i\kappa/k}{2} D \\ B = \frac{1-i\kappa/k}{2} D \end{cases}$$

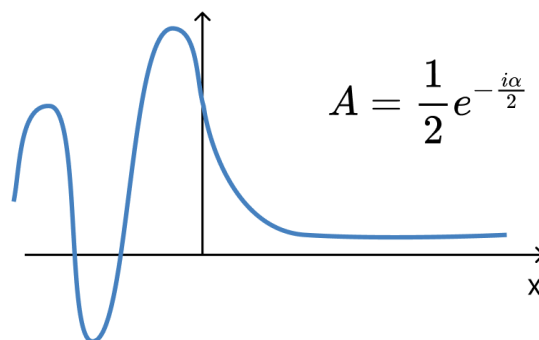
Zatem:

$$\frac{B}{A} = e^{i\alpha} \implies \alpha = 2 \arctan \left( - \left( \frac{\nu_0}{E} - 1 \right)^{1/2} \right)$$

Fala odbita różni się od fali padającej przesunięciem fazowym  $\alpha$ , co wpływa na interferencję i kształt fali stojącej w obszarze  $x < 0$ .

Otrzymujemy:

$$\psi(x) = \begin{cases} 2Ae^{\frac{i\alpha}{2}} \cos(kx - \frac{\alpha}{2}), & x < 0 \\ 2Ae^{\frac{i\alpha}{2}} \cos(\frac{\alpha}{2} e^{-\kappa x}), & x > 0 \end{cases}$$



Gdy wysokość schodka dąży do nieskończoności, to ogon jest jak "L".

Współczynnik odbicia:

$$\frac{j_B}{j_A} = \frac{\nu |B|^2}{\nu |A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = |e^{i\alpha}|^2 = 1$$

A więc wszystko się odbija. Mamy całkowite odbicie od schodka i nie ma przenikania do obszaru o wyższym potencjale.

Przypominając wzór na  $\kappa$ ,  $\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right)^{1/2}$ , możemy zauważyć, że gdy  $\kappa$  jest duża, to spadek potencjału nie będzie mocny. Duża wartość  $\kappa$  oznacza szybki spadek funkcji falowej w obszarze  $x > 0$ , co odpowiada silnemu tłumieniu prawdopodobieństwa znalezienia cząstki za barierą.

•Rozważmy sytuację, gdy potencjał  $V_0$  dąży do nieskończoności. W granicy  $V_0 \rightarrow \infty$  bariera staje się nieprzenikalna, a funkcja falowa w obszarze  $x > 0$  zanika całkowicie.

Wtedy  $\kappa$  dąży do nieskończoności:

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{B}{A} = -1 \quad \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{D}{A} = 0 \quad \kappa \rightarrow \infty$$

•Co będzie gdy potencjał  $V_0$  jest skończony, a energia większa od potencjału? Dla energii większej niż potencjał, fala w obszarze  $x > 0$  ma charakter biegnący, co oznacza możliwość przejścia cząstki przez barierę z pewnym prawdopodobieństwem.

$$\begin{cases} \psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ \psi = Ce^{ikx} + De^{-ikx} = Ce^{ikx}, & x > 0 \end{cases}$$

Otrzymujemy:

$$\begin{cases} \frac{B}{A} = \frac{k - k'}{k + k'} \\ \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + k'} \end{cases} \quad j = \begin{cases} \nu (|A|^2 - |B|^2), & x < 0 \\ \nu' |C|^2, & x > 0 \end{cases}$$

Gdzie  $\nu$  oraz  $\nu'$  wyrażają się następująco:

$$\nu = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} \nu' = \frac{\hbar k'}{m}$$

Możemy zatem zapisać:

$$\frac{|B|^2}{|A|^2} + \frac{\nu'}{\nu} \frac{|C|^2}{|A|^2} = 1$$

Stąd:

$$\nu' |C|^2 = \nu (|A|^2 - |B|^2)$$

A więc prąd gęstości prawdopodobieństwa jest wszędzie taki sam.

Możemy wyznaczyć współczynnik odbicia R oraz przejścia T:

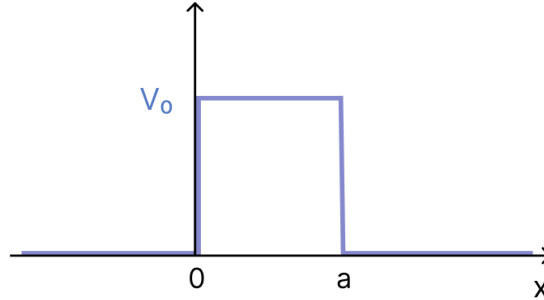
$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left( \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}} \right)^2$$

$$T = \frac{\nu' |C|^2}{\nu |A|^2} = \frac{4\sqrt{1 - V_0/E}}{\left(1 + \sqrt{1 - V_0/E}\right)^2}$$

Współczynnik odbicia  $R$  oraz współczynnik przejścia  $T$  dają w sumie 1:

$$R + T = 1$$

### 5.3 Bariera potencjału



Rysunek 16: Bariera potencjału.

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

Chcemy zrozumieć, jaka część fali przechodzi przez barierę potencjału, a jaka się odbija. Zjawisko to jest kluczowe w mechanice kwantowej i nie ma klasycznego odpowiednika - nawet gdy energia cząstki jest mniejsza niż wysokość bariery, istnieje niezerowe prawdopodobieństwo przejścia przez nią.

- $E < V_0$

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{ikx}, & x > a \\ Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x}, & 0 < x < a \end{cases}$$

W obszarze bariery ( $0 < x < a$ ) funkcja falowa ma charakter wykładniczy, co oznacza, że fala jest tłumiona wewnątrz bariery, ale nie zanika natychmiastowo.

Definiujemy współczynnik przejścia  $T$  oraz współczynnik odbicia  $R$  analogicznie:

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

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

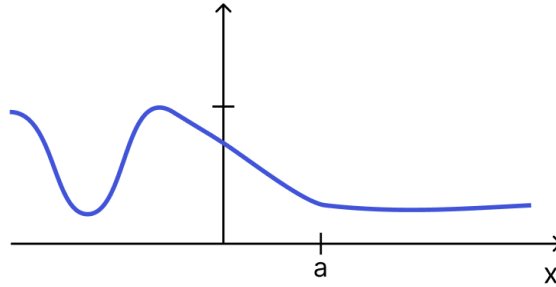
Rozwiązujemy zgodnie z warunkami ciągłości:

$$\psi(x) \in C'(-\infty, \infty) \Rightarrow \begin{cases} \text{p. } x = 0 : \\ A + B = F + G \\ ik(A - B) = \kappa(F - G) \\ \text{p. } x = a : \\ Ce^{ika} = Fe^{\kappa a} + Ge^{-\kappa a} \\ ikCe^{ika} = \kappa(Fe^{\kappa a} - Ge^{-\kappa a}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{B}{A} = \frac{(k^2 + \kappa^2)(e^{\kappa a} - 1)}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \\ \frac{C}{A} = \frac{hik\kappa e^{-ika} - e^{\kappa a}}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} R = \dots = \left[ 1 + \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sin^2 h^2(\kappa a)} \right]^{-1} \\ T = \dots = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sin^2 h^2(\kappa a)}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \end{cases}$$

$$R + T = 1$$

Otrzymanych równań nie da się rozwiązać analitycznie, a więc rozwiązuje się je numerycznie. W mechanice kwantowej rozwiązania numeryczne są bardzo (n razy) trudne.



Rysunek 17: Cząstka przechodzi przez barierę.

Na wykresie widzimy, że cząstka przechodzi przez barierę potencjału. Następuje tzw. "tunelowanie" cząstki przez barierę potencjału. Tunelowanie kwantowe oznacza, że cząstka ma niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia się po drugiej stronie bariery, mimo że klasycznie byłoby to niemożliwe.

Uprośćmy teraz T. Dla  $\kappa a \gg 1$  zachodzi:

$$\sin h(\kappa a) \approx 1/2e^{\kappa a} \Rightarrow T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\kappa a}$$

Dla bariery o dużej szerokości lub wysokości prawdopodobieństwo przejścia spada wykładniczo z jej szerokością, co wyjaśnia, dlaczego tunelowanie jest zjawiskiem subtelnym i silnie zależnym od parametrów bariery. To wykładnicze tłumienie fali wewnątrz bariery

jest kluczowe dla działania urządzeń takich jak mikroskop tunelowy czy tranzystory tunelowe.

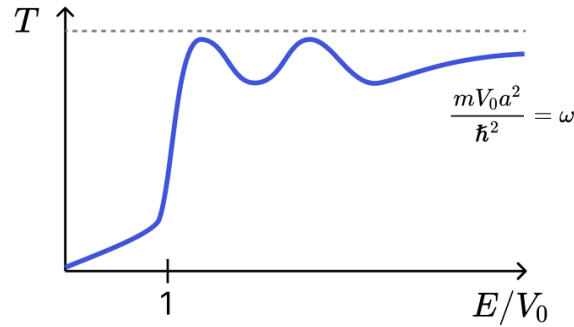
- $E > V_0$  Gdy energia cząstki przekracza wysokość bariery, fala wewnątrz bariery ma charakter oscylacyjny, co prowadzi do zjawiska interferencji i powstawania rezonansów.

$$0 < x < a : \psi = F e^{ik'x} + G e^{-ik'x}$$

Dla tego przypadku otrzymujemy następujące wzory na współczynniki odbicia  $R$  oraz przejścia  $T$ :

$$R = \left[ 1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2(k'a)} \right]^{-1} \quad T = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \sin^2(k'a)}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}$$

Warto zauważyć, że współczynniki te wykazują oscylacje w funkcji szerokości bariery, co odpowiada zjawisku rezonansowego przejścia fali.

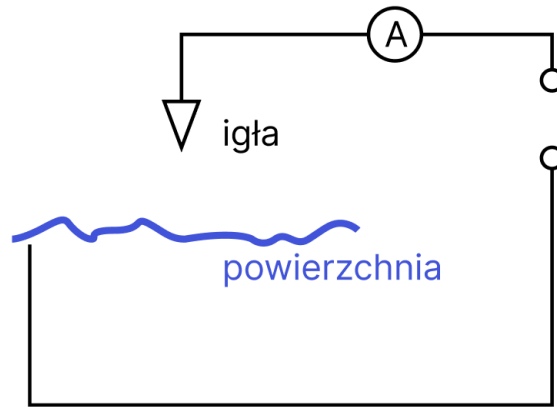


Na wykresie widzimy, że mimo że mamy wysoką energię, mogą występować lokalne minima.

### 5.3.1 Przykład: mikroskop tunelowy

Zastosowanie tunelowania cząstek do badania struktury w mikroskopie tunelowym (skaningowym). (1979r.)





Rysunek 18: Mikroskop tunelowy.

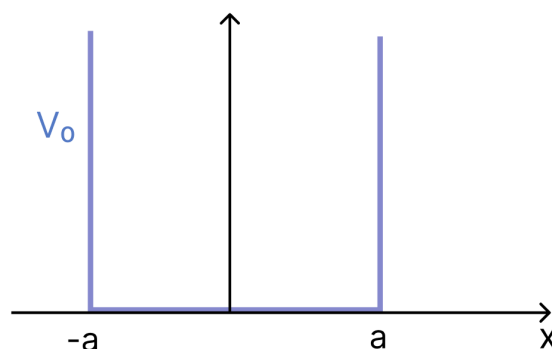
Mikroskop tunelowy wykorzystuje zjawisko tunelowania elektronów między ostrzem a badanym materiałem, pozwalając na obrazowanie powierzchni z rozdzielczością atomową.

Gdy igła się porusza, zmienia się szerokość bariery. Energia jest stała, w zależności od położenia igły  $V_0$  jest inne. Zatem zmienia się  $T$ , a zatem zmienia się prąd. Zmiana szerokości bariery powoduje wykładniczą zmianę prawdopodobieństwa tunelowania, co przekłada się na zmiany natężenia prądu tunelowego i pozwala na precyzyjne mapowanie topografii powierzchni.

Jak dokładne są te pomiary? Dokładność pomiarów mikroskopem tunelowym jest bardzo wysoka, ale wrażliwa na drgania i zakłócenia zewnętrzne, które mogą zakłócić pomiar prądu tunelowego. Gdy tramwaj przejeżdża przez ulicę, zaburzy to wykonywane pomiary.

## 5.4 Nieskończona kwadratowa studnia potencjału

Nieskończona studnia potencjału to model idealizowany, w którym cząstka jest całkowicie uwięziona między nieprzekraczalnymi barierami potencjału.



Rysunek 19: Nieskończona studnia kwadratowa.

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a < x < a \\ \infty, & |x| > a \end{cases}$$

Funkcja falowa musi zerować się na granicach studni i poza nią, ponieważ cząstka nie może znajdować się poza nieskończonymi barierami.

$$\psi(x) = 0, \quad \text{dla } |x| > a$$

Wewnątrz studni równanie Schrödingera opisuje swobodną cząstkę, ale z nałożonymi warunkami brzegowymi wymuszającymi dyskretną strukturę stanów energetycznych

$$\begin{aligned} \text{Równanie Schrödingera: } & \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x), & -a < x < a \\ \psi(a) = 0, & \text{warunek brzegowy} \\ \psi(-a) = 0, & \text{warunek brzegowy} \end{cases} \\ \implies & \begin{cases} \psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx), & -a < x < a \\ k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \end{cases} \end{aligned}$$

Rozwiązanie jest kombinacją funkcji trygonometrycznych, które muszą spełniać warunki zerowania na brzegach studni.

$$\text{Warunki brzegowe: } \begin{cases} A \cos(ka) + B \sin(ka) = 0 \\ A \cos(-ka) + B \sin(-ka) = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} A \cos(ka) = 0 \\ B \sin(ka) = 0 \end{cases}$$

Warunki te prowadzą do dwóch klas rozwiązań: parzystych (cosinusowych) i nieparzystych (sinusowych), co odpowiada symetrii funkcji falowej względem środka studni.

Rozwiązujemy:

$$\begin{cases} B = 0 \\ \cos(ka) = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} B = 0 \\ ka = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L} = k_n, \quad n = 1, 3, 5, \dots \end{cases}$$

Dla funkcji parzystych wartości  $k_n$  są skwantowane, co prowadzi do dyskretnych poziomów energetycznych.

$$\psi_n(x) = A_n \cos(k_n x)$$

Normalizacja funkcji falowej zapewnia, że całkowite prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w studni wynosi 1.

$$\int |\psi| dx = 1 \implies \int_{-\infty}^{\infty} A_n \cos^2(k_n x) dx = 1 \implies A_n \sqrt{a} = 1 \implies A_n = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

Następnie:

$$\begin{cases} A = 0 \\ \sin(ka) = 0 \end{cases} \implies \phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right), \quad n = 2, 4, 6, \dots$$

Dla funkcji nieparzystych (sinusowych) również otrzymujemy skwantowane wartości  $k_n$ , co uzupełnia pełny zestaw stanów własnych.

Możemy zdefiniować własną bazę zagadnienia.

Energia stanów związanych (skwantowana, spektrum dyskretne),  $E_n$  - ustalone wartości energii.

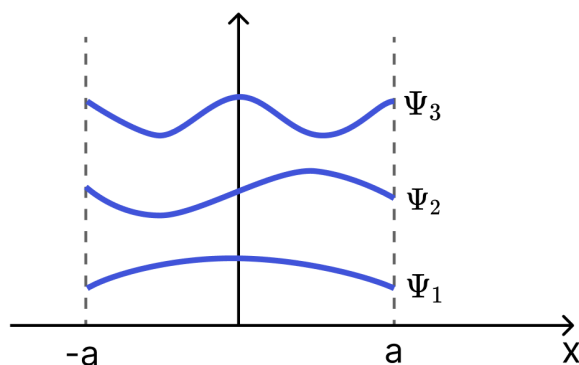
Spektrum energii jest dyskretne i rośnie z kwadratem liczby kwantowej  $n$ , co oznacza, że cząstka może zajmować tylko określone poziomy energetyczne.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Gdzie  $k_n$  jest związane z  $E_n$  następująco:

$$k_n = \left( \frac{2m}{\hbar^2} E_n \right)^{1/2}$$

Poziomy energetyczne zależą od szerokości studni  $L = 2a$  oraz masy cząstki, a minimalna energia jest większa niż zero, co jest efektem kwantowym. Wartości  $k_n$  są ściśle powiązane z poziomami energii i określają kształt funkcji falowej w studni.



Rysunek 20: Poziomy energetyczne w nieskończonej studni potencjału.

Wykres pokazuje dyskretne funkcje falowe cząstki w nieskończonej studni potencjału. Każda krzywa odpowiada stanowi o określonej energii  $E_n$ . Liczba węzłów rośnie z numerem stanu, a funkcje falowe są ograniczone do obszaru studni, zerując się na jej brzegach.

## 5.5 Studnia kwantowa

Studnia kwantowa o skończonej głębokości jest bardziej realistycznym modelem niż studnia nieskończona – pozwala na częściowe „wyciekanie” funkcji falowej poza obszar studni, czyli tunelowanie.

Wewnątrz studni potencjał jest stały i ujemny, a poza studnią równy zero. Cząstka o energii mniejszej niż zero jest związana z obszarem studni, ale jej funkcja falowa nie zeruje się na brzegach, tylko zanika wykładniczo poza studnią.

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| < a \\ 0, & |x| > a \end{cases}$$

Mamy dwa przypadki -  $E < 0$  oraz  $E > 0$ .

Dla  $E < 0$  otrzymujemy stany związane (bound states), natomiast dla  $E > 0$  – stany rozproszone (scattering states).

- $E < 0$

Pierwsze równanie dla  $|x| < a$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \alpha^2 \psi(x) = 0$$

$$\alpha = \left( \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \right)^{1/2} = \left( \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|) \right)^{1/2}$$

Drugie równanie dla  $x > a$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) - \beta^2 \psi = 0$$

$$\beta = \left( \frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2}$$

Rozważmy teraz dla  $x > 0$ :

$$\begin{cases} \psi_{\text{wewnętrzna}}(x) = A \cos(\alpha x), & 0 < x < a \\ \psi_{\text{zewewnętrzna}}(x) = C e^{-\beta x}, & x > a \end{cases}$$

$$\psi \in C'(-\infty, \infty) \implies \begin{cases} A \cos(\alpha a) = C e^{-\beta a} \\ -\alpha A \sin(\alpha a) = -\beta C e^{-\beta a} \end{cases} \implies \alpha \tan(\alpha a) = \beta$$

Oraz

$$\begin{cases} \psi_{\text{wewnętrzna}}(x) = B \sin(\alpha x), & 0 < x < a \\ \psi_{\text{zewewnętrzna}}(x) = C e^{-\beta x}, & x > a \end{cases} \implies \alpha \cot(\alpha a) = -\beta$$

To daje nam dwa równania:

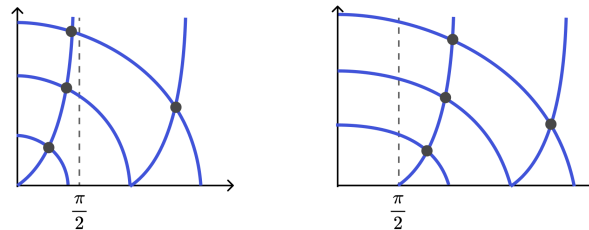
$$\begin{cases} \xi = \alpha a \\ \eta = \beta a \end{cases} \implies \begin{cases} \xi \tan(\xi) = \eta & (1) \\ \xi \cot(\xi) = -\eta & (2) \end{cases}$$

Równania te można rozwiązać graficznie lub numerycznie – liczba stanów związanych zależy od głębokości i szerokości studni.

Własności:

- $\xi^2 \eta^2 = \gamma^2$
- $\gamma = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}}$

Im większa głębokość lub szerokość studni, tym więcej stanów związanych może istnieć.



Rysunek 21: Wykres po lewej odpowiada równaniu (1), a po prawej (2).

Węzły ukazują stany związane.

- $E > 0$

Dla energii  $E > 0$  rozwiązania opisują fale rozpraszane na studni – cząstka nie jest już związana, lecz może przechodzić przez obszar studni z pewnym prawdopodobieństwem.

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a \\ Ce^{ikx}, & x > a \\ Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x}, & |x| < a \end{cases}$$

Gdzie:

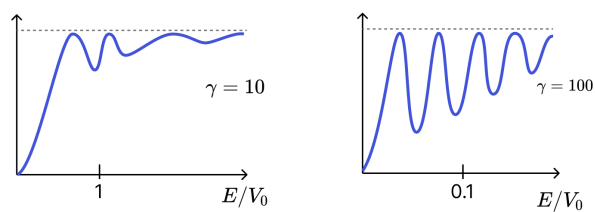
- $k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$
- $\alpha = \left(\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

Z tych równań otrzymujemy współczynniki odbicia i przejścia:

$$R = \left(1 + \frac{4E(V_0 + E)}{V_0^2 \sin^2(\alpha L)}\right)^{-1}$$

$$T = \left(1 + \frac{V_0^2 \sin^2(\alpha L)}{4E(V_0 + E)}\right)^{-1}$$

Współczynniki odbicia i przejścia określają prawdopodobieństwo odbicia i transmisji cząstki przez studnię – ich suma zawsze wynosi 1.



Rysunek 22: Rozwiązania przy różnych *gamma*. Po prawej widać rezonanse.

Funkcje falowe opisują fale biegnące rozpraszane na studni, a współczynnik przejścia wykazuje rezonanse – energie, dla których prawdopodobieństwo przejścia przez studnię jest bliskie 1. Zjawisko to wynika z interferencji falowej i prowadzi do lokalnych maksimów transmisji.

## 6 Formalizm Mechaniki Kwantowej

Przed przejściem do właściwego formalizmu mechaniki kwantowej ustalmy notację. Dla przestrzeni Hilberta  $\mathcal{H}$  iloczyn skalarny oznaczamy przez  $\langle \cdot | \cdot \rangle$ . Jest on liniowy ze względu na drugą zmienną i antyliniowy ze względu na pierwszą, czyli wedle konwencji matematycznej mamy

$$\langle x | y \rangle = \langle y, x \rangle.$$

W związku z tym, rozważając przestrzeń Hilberta postaci  $L^2(X)$  mamy

$$\langle f | g \rangle = \int_X f(x)^* g(x) dx.$$

Sprzężenie (Hermitowskie) operatora  $A$  będziemy oznaczać  $A^\dagger$  zamiast  $A^*$ . To znaczy  $\langle f | Ag \rangle = \langle A^\dagger f | g \rangle$ . Przypomnijmy kilka własności sprzężenia:

$$\begin{aligned} (cA)^\dagger &= c^* A^\dagger, \\ (A + B)^\dagger &= A^\dagger + B^\dagger, \\ (AB)^\dagger &= B^\dagger A^\dagger. \end{aligned}$$

Operator samosprzężony (Hermitowski) to taki, dla którego  $A^\dagger = A$ .

Poniżej, znajduje się formalne matematyczne wyjaśnienie notacji bra-ket.

Z twierdzenia Riesz,  $x \mapsto \langle x | \cdot \rangle$  jest antyliniową izometrią  $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$ . Ciągłe funkcjonały liniowe na  $\mathcal{H}$  będziemy oznaczać  $\langle x |$ , gdzie  $\langle x | (y) = \langle x | y \rangle$ . Po dwukrotnym zastosowaniu twierdzenia Riesz jasnym jest, że  $\mathcal{H}^{**}$  jest liniowo izometryczna z  $\mathcal{H}$  przez  $y \mapsto |y\rangle$ , gdzie  $|y\rangle(\langle x|) = \langle x | y \rangle$ . Od tej pory będziemy utożsamiać  $x$  z  $|x\rangle$ ; w takim wypadku

$$|x\rangle \mapsto \langle x|$$

jest antyliniową izometrią występującą w twierdzeniu Riesz. W przy takim utożsamieniu, dla dowolnego liniowego operatora  $A: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  mamy (pomijając nawiasy)  $\langle f | A | g \rangle = \langle f | Ag \rangle = \langle A^\dagger f | g \rangle$ .

Jest jasnym, że zachodzą następujące własności: dla  $f, g, h \in \mathcal{H}, \alpha \in \mathbb{C}$  oraz operatorów liniowych  $A, B, C: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$

- $\langle f | g \rangle = \langle g | f \rangle^*$ ,
- $\langle f | \alpha g + h \rangle = \alpha \langle f | g \rangle + \langle f | h \rangle$ ,
- $\langle \alpha f + g | h \rangle = \alpha^* \langle f | h \rangle + \langle g | h \rangle$ ,
- $\langle f | ABC | g \rangle = \langle A^\dagger f | B | Cg \rangle$ ,
- $\langle \phi | = \langle x | A^\dagger \iff | \phi \rangle = A | x \rangle$ ,

etc. W fizyce często używa się operatorów nieograniczonych, określonych nie na całym  $\mathcal{H}$  a na pewnej gęstej podprzestrzeni; wówczas powyższe dalej jest prawdziwe, przy odpowiednim uwzględnieniu dziedzin.

## 6.1 Stan układu

Będziemy mieli w temacie mechaniki kwantowej kilka postulatów. Nie są one tym samym co aksjomaty w matematyce, ale mimo wszystko są czymś, czego nie możemy wyprowadzić, a co jest nam bardzo potrzebne, aby zbudować jakąś teorię.

**Postulat 1:** Do zespołu układów fizycznych w pewnych przypadkach można przypisać funkcję falową lub funkcję stanu, która zawiera wszystkie informacje, jakie można znać o tym zespole. Funkcja ta jest zespolona, można pomnożyć tę funkcję przez dowolną liczbę zespoloną (poza zerem) bez zmiany jej znaczenia fizycznego.

To znaczy, że będziemy zajmować się funkcjami  $\Psi: [0, t_{\max}) \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  gdzie  $\Psi(t, \cdot) \in L^2(\mathbb{R}^n)$  (krzywa w przestrzeni  $L^2(\mathbb{R}^n)$ ) lub  $\psi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^n)$  (punkt w tejże przestrzeni). Dla prostych zagadnień  $n = 1$ , dla przestrzeni trójwymiarowej  $n = 3$ , dla układu  $k$  cząstek w przestrzeni trójwymiarowej  $n = 3k$  itd.

**Pytanie z sali:** Liczbę zespoloną o module różnym od zera, tak? **Odp.** Normalizacja ucierpi wtedy, to znaczy będzie inna normalizacja, ale jeżeli wrzucimy do równania Schrödingera, to wynik będzie taki sam. I nawet potem, jak zobaczymy i obliczamy dowolne obserwable, to wtedy niezależnie od normalizacji funkcji otrzymamy ten sam wynik.

Postulat 1.2 jest implikacją postulatu 1.

**Postulat 1.2:**

$$I = \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = (1?) \quad \text{jest skończona}$$
$$I = \int |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = (1?) = \int P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$$

Jedynka jest ze znakiem zapytania, ponieważ tak zazwyczaj wychodzi dla wygody, ale to nie jest tak zawsze.

Jeszcze taka rzecz, której nie mieliśmy. Jeżeli chcemy znaleźć prawdopodobieństwo tego, że cząstka znajduje się w jakimś punkcie  $r_1$  w jakimś czasie  $t$ , wtedy możemy wziąć prawdopodobieństwo dla całego układu  $n$  cząstek i zcałkować wszystko po współrzędnych zaczynając od  $r_2$ , czyli po wszystkich cząstkach poza tą, która nas ciekawi:

$$P(\vec{r}_1, t) = \int P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

To jest rzecz, której nie wprowadziliśmy wcześniej, bo nie mieliśmy układów wielocząstkowych.

Mówiliśmy o tym, że funkcja falowa z jakimś zdefiniowanym pędem to fala płaska, która nie jest całkowalna kwadratowo, to znaczy całka nie daje nam skończonej liczby. Czemu możemy powiedzieć, że nie mamy z tym problemu? **Z sali:** bo wszechświat jest skończony.

**Odp.** Faktycznie, ma pan rację, bo kiedy mówimy o jakiejś funkcji falowej, to znaczy coś, co chociażby teoretycznie możemy użyć, aby zmierzyć cząstkę. Jeżeli pewna cząstka, na przykład elektron, ma doskonale zdefiniowany pęd, to z nieoznaczoności Heisenberga będzie wynikało, że nieoznaczoność położenia będzie nieskończona. To znaczy, że jeżeli ktoś chce zmierzyć taki elektron, to to oznacza, że on teoretycznie może znaleźć się nie tylko w państwa laboratorium, a również na Marsie, w innej galaktyce i tak dalej. Więc nawet



teoretycznie nie możemy sobie wyobrazić takiej sytuacji, gdzie ktoś zmierzy absolutnie dokładnie pęd elektronu. W takim razie będziemy pracować z pakietami falowymi, które są dobrze całkowalne.

**Postulat 2: Zasada superpozycji dla  $\psi$ :** Jeżeli mamy dwie  $\psi_1, \psi_2$ , to spokojnie możemy je ze sobą dodać z jakimiś współczynnikami  $c_1, c_2$  i otrzymamy inną funkcję falową.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

Współczynniki przy funkcjach falowych zawsze są w kontekście liczb zespolonych, są tylko pewne specjalne zagadnienia, kiedy funkcje falowe są rzeczywiste.

**Funkcja falowa w przestrzeni pędu**

$$\begin{aligned}\phi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\omega, t) &= \int |\psi|^2 d\vec{p} = 1 \\ \phi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\omega, t) &\equiv (2\pi\hbar)^{-\frac{3\omega}{2}} \int \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1 \cdot \vec{z}_1 + \dots + \vec{p}_N \cdot \vec{z}_N)\right] \\ &\quad \cdot \psi(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N, t) d\vec{z}_1 \dots d\vec{z}_N \\ \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &\equiv \int \psi_1^*(\vec{z}) \psi_2(\vec{z}) d\vec{z}\end{aligned}$$

## 6.2 Zmienne dynamiczne a operatory

**Postulat 3:** Z każdą zmienną fizyczną powiązany jest operator liniowy. Więc kiedy mówimy o czymś co możemy wymyślić w przypadku fizyki klasycznej (ale nie tylko), na przykład położenie, pęd, energia, wtedy mamy operator który odpowiada tej zmiennej dynamicznej. W mechanice kwantowej będą rzeczy których może nie być w fizyce klasycznej, na przykład spin. W jaki sposób te operatory zapisujemy? Taki operator może być zależny od różnych parametrów, na przykład Hamiltonian był zależny od położenia i pędu, więc generalnie operatory możemy jako zależny od wszystkich położenia oraz pędów w czasie. Jaki to jest problem? Problem jest taki że my pracujemy albo w przestrzeni położenia albo w przestrzeni pędów, więc oba na raz wyglądają nieco dziwnie, więc możemy zapisać jak poniżej za pomocą operatora Nabla.

$$\begin{aligned}A(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t) &= \\ A(\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_N, -i\hbar\vec{\nabla}_{z_1}, \dots, t) &= \\ A(-i\hbar\vec{\nabla}_{p_1}, \dots, p_1, \dots, t)\end{aligned}$$

**Postulat 4:** Jedynym wynikiem pomiaru zmiennej  $A$  jest jedna z wartości własnych operatora liniowego  $A$  skojarzonego z tą zmienną.

Ponieważ wszystkie wyniki pomiarów w fizyce są rzeczywiste, zakładamy że każdy operator odpowiadający mierzonej wielkości fizycznej (czyli obserwabli) jest Hermitowski (samosprężony), t.j.  $A^\dagger = A$ ; takie operatory mają właśnie rzeczywiste wartości własne.

Może się zdarzyć sytuacja w której mamy jakiś stan  $p$  który jest jak poniżej

$$|p_x\rangle = e^{-ip_x x}$$

Czy to jest operator? Nie, to nie jest operator, to jest oznaczenie stanu. Trzeba wyćwiczyć co to jest operatora a co to jest wartość własna operatora.

**Postulat 5:** Jeżeli seria pomiarów zmiennej dynamicznej  $A$  zostanie wykonana na zespole układów opisaną funkcją falową  $\psi$  wtedy wartość oczekiwana (średnia) tej zmiennej wynosi

$$A = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Tutaj trzeba zwrócić uwagę na jedną bardzo ważną rzecz, mianowicie wszystkie układy tego pomiaru (np. atomy) muszą być w dokładnie takim samym stanie (opisanym przez  $\psi$ ). Tu jest różnica między statystyką klasyczną (jak na przykład przy pomiaru prędkości atomów w gazie) a kwantową (gdzie wszystkie atomy s.ą przygotowane w dokładnie takim samym stanie ale proces kiedy mierzymy ten stan jest procesem z jakimś pewnym prawdopodobieństwem).

**Pytanie z sali:** A dlaczego wprowadzamy formalizm dopiero teraz? **Odp.** Bo gdyby wprowadzić formalizm mechaniki kwantowej na samym początku to by nie było wiadomo co się dzieje, a tak zaczynaliśmy od prostszych zagadnień i teraz mamy podstawę do tego by to zrozumieć.

Możemy też rozpisywać funkcje operatorowe.

$$f(z) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i \rightarrow f(A) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i A^i,$$

gdzie  $A^i$  oznacza że operator  $A$  powtarza swoje działanie  $i$ -razy,  $A^i = \underbrace{A \cdot A \cdot A \cdot \dots \cdot A}_{i \text{ razy}}$ .

W ten sposób możemy zapisać

$$A^i \psi_n = A \cdot \dots \cdot A \psi_n = (a_n)^i A \psi_n = a_n^i \psi_n$$

Z powyższych (\*) możemy w takim razie połączyć, że

$$f(A) \psi_n = f(a_n) \psi_n$$

Ostatnie co możemy z tej definicji wyciągamy to

$$[f(A)]^\dagger = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* (A^i)^\dagger = f^*(A^\dagger)$$

Możemy też zdefiniować operator odwrotny oraz unitarny.

**Definicja:**  $B$  jest odwrotny do operatora  $A \iff BA = AB = I$  i zapisujemy  $B = A^{-1}$

**Definicja:**  $U$  jest unitarny  $\iff U^{-1} = U^\dagger, UU^\dagger = U^\dagger U = I$ .

Zawsze też możemy zapisać  $U = e^{iA}$ , gdzie  $A$  - operator Hermitowski, ponieważ  $U^\dagger = (e^{iA})^\dagger = e^{-iA} = U^{-1}$

**Definicja:**  $A$  jest operatorem idempotentnym  $\iff A^2 = A$

**Definicja:** Operator projekcji jest Hermitowski i idempotentny. Z tego możemy powiedzieć że

$$\begin{aligned} \forall \psi \exists \phi, x \quad & \langle \phi | x \rangle = 0, \psi = \phi + x \\ \therefore \phi = \Lambda \psi, x = (1 - \Lambda) \psi \\ \Rightarrow \langle \phi | x \rangle = & \langle \Lambda \psi | (1 - \Lambda) \psi \rangle = \langle \psi | \Lambda - \Lambda^2 | \psi \rangle = 0 \end{aligned}$$

### 6.3 Rozłożenie w funkcje własne

$$\left. \begin{aligned} \therefore \phi_n = \phi_m, \quad n \neq m \Rightarrow A\psi_j = a_j\psi_j \\ A\psi_i = a_i\psi_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow (a_i - a_j)\langle\psi_i|\psi_j\rangle$$

$$(a_i - a_j)\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \langle a_i\psi_i|\psi_j\rangle - \langle\psi_i|a_j\psi_j\rangle = \langle(A\psi_i)|\psi_j\rangle - \langle\psi_i|(A\psi_j)\rangle = 0 \Rightarrow \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (1)$$

Powyższe pozwala udowodnić że w przypadku gdy stany własne mają różne energie własne to wtedy te stany są ortogonalne.

Stany zdegenorwane  $\Rightarrow A\psi_{n^r} = a_r\psi_{n^r}, \quad r = 1, 2, \dots, \alpha \Rightarrow G.S.$

**Postulat 5:** Funkcję falową reprezentującą dowolny stan dynamiczny można wyrazić jako kombinację liniową funkcji własnych operatora A, gdzie A jest operatorem związanym z naszą zmienną. Inaczej,  $\psi = \sum_n e_n\psi_n$ . Liczba stanów nie musi być skończona ale liczba ta nie jest dla nas jakoś specjalnie ciekawa. Będziemy odcinać stany które nie są praktyczne w obliczeniu

Jaka jest różnica między stanem a funkcją falową? **Odpowiedź z sali:** stan to nasze zaobserwowanie cząstki a funkcja falowa to wszystkie stany jakie ta cząstka może przyjąć. Możemy zapisywać  $\langle x|\Xi\rangle \equiv \psi(\vec{x})$ , gdzie po lewej mamy stan a po prawej funkcję falową, czyli z definicji zawiera wszystkie informacje aby określić stan. Możemy też dla pędu zapisać  $\langle p|\Xi\rangle \equiv \phi(\vec{p})$ . Możemy rozpisywać

$$\psi(t, x_1, x_2) = \psi_1(t, x_1)\psi_2(t, x_2)$$

dla cząstek. Mówimy że jeżeli w taki sposób jesteśmy w stanie zapisać takie wyrażenie to zbiór  $\{\psi_n\}$  jest pełny. Ale nie każdy operator Hermitowski generuje zbiór funkcji własnych. Powiedzmy że jakiś operator ma trzy funkcje własne, wtedy nigdy nie potrafimy rozpisać dowolnej funkcji falowej (na przykład wodoru) jako taką kombinację z tych trzech funkcji, bo to by oznaczało że chcemy nieskończenie wymiarowy wektor i zmieniamy bazę z przestrzeni nieskończenie-wielowymiarowej do bazy trzy-wymiarowej co nie do końca ma sens. Taka baza musi być przynajmniej nieskończona żeby to się dało obliczyć.

Dalej, mówimy że

$$\langle X|Y\rangle = \sum \langle X|\psi_n\rangle \langle \psi_n|Y\rangle$$

Możemy też zapisać operator jednostkowy  $\psi = \sum C_n\psi_n H$  ponieważ

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

**Pytanie z sali:** a tutaj nie ma problemu że kolejność jest odwrotna? **Odp.** Możemy zauważyć że jeżeli weźmiemy na przykład operator P

$$P\psi = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \sum_k c_k |\psi_k\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle c_n = \psi,$$

więc sam operator nic nie zmienia. No a w przypadku gdy obliczamy średnią wartość operatora A to jest

$$\langle A\rangle = \langle \psi|A|\psi\rangle = \dots = \sum_n |c_n|^2 a_n$$

Normalizacja w przypadku gdy  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  to z tego wynika że  $\sum |c_n|^2$  też jest 1. W przypadku gdy istnieją stany zdegenerowane, wtedy możemy  $\psi$  możemy rozpisać jako

$$\psi = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha} c_{nr} \psi_{nr}$$

Nie zawsze mamy wartości własne dyskretne dlatego też musimy rozważyć spektrum ciągłe. Wtedy możemy zapisać  $A\psi_a = a\psi_a$  gdzie  $\psi_a$  to funkcja własna tego operatora a  $A$  jest wartością własną która jest ciągła i będziemy w tym wypadku wtedy pisać że iloczyn składowy pomiędzy tymi dwoma stanami dotyczącymi różnych wartości własnych będzie po prostu delta funkcji w której argument jest różnicą między tymi wartościami własnymi  $\langle \psi_{a'} | \psi_a \rangle = \delta(a - a')$ . Wtedy też zmienimy trochę **Postulat 6** i zapiszemy

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n + \int c(a) \psi_a da$$

I powyższe to istotny sposób jeżeli ktoś chce dobrze opisać wszystkie stany własne atomu helu na przykład to wtedy mogą być stany tak zwane podwójne wzbudzone i wtedy nie da się ich normalnie opisać w inny sposób mimo że to są stany w których mówi że rezonansy są dyskretne.

## 6.4 Obserwable & nieoznaczoności

**Definicja:** Komutator operatorów  $A, B$  to  $[A, B] = AB - BA$ . W przypadku gdy mamy  $[A, B] = 0$  to mówimy że  $A, B$  są przemienne.

**Twierdzenie:**  $A, B$  przemienne  $\iff$  posiadają ten sam zbiór stanów własnych. Zadanie dla czytającego dowieść to twierdzenie. Mamy też następujące własności

$$\begin{aligned} [A, B] &= -[B, A] \\ [A, B + C] &= [A, B] + [A, C] \\ [A, BC] &= [A, B]C = B[A, C] \\ [A, [B, C]] + [B, [A, C]] + [C, [A, B]] &= 0 \end{aligned} \tag{2}$$

**Twierdzenie:** Niech  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$  oraz  $\langle B \rangle = \langle \psi | B | \psi \rangle$ . Dalej mówimy że  $\Delta A \equiv (\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle)^{\frac{1}{2}}$  to wtedy mamy

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|.$$

**Dowód:**  $A, B$  - Hermitowskie.  $\bar{A} \equiv A - \langle A \rangle, \bar{B} \equiv B - \langle B \rangle$ . Możemy zapisać  $(\Delta A)^2 = \langle \bar{A}^2 \rangle, (\Delta B)^2 = \langle \bar{B}^2 \rangle$ . Z tego natomiast mamy

$$[\bar{A}, \bar{B}] = [A - \langle A \rangle, B - \langle B \rangle] = [A, B].$$

Dalej definiujemy operator  $C \equiv \bar{A} + i\lambda\bar{B}$  oraz operator do niego sprzężony  $C^+ \equiv \bar{A} - i\lambda\bar{B}$ . Następnie jesteśmy ciekawi jaka będzie wartość

$$\langle CC^+ \rangle = \langle \psi | CC^+ | \psi \rangle = \langle C^+ \psi | C^+ \psi \rangle \geq 0.$$

Ale tak samo możemy podstawić definicje tego operator i dostajemy

$$\langle CC^+ \rangle = \langle (\bar{A} + i\lambda\bar{B})(\bar{A} - i\lambda\bar{B}) \rangle = \underbrace{\langle A^2 + \lambda^2 \bar{B}^2 - i\lambda[\bar{A}, \bar{B}] \rangle}_{\equiv f(\lambda)} \geq 0$$

Więc wychodzi

$$0 \leq f(\lambda) = \langle \bar{A}^2 \rangle + \lambda^2 \langle B^2 \rangle + i\lambda \langle [A, B] \rangle \geq 0$$

Ponieważ  $(\Delta A^2)^2$  oraz  $(\Delta B^2)^2$  są większe od zera mamy

$$\Rightarrow i\lambda \langle [A, B] \rangle \in \text{Re}, \quad \text{Re}(\langle [A, B] \rangle) = 0$$

Dalej mówimy że  $f(\lambda)$  ma minimum w punkcie  $\lambda_0 = \frac{i}{2} \frac{\langle [A, B] \rangle}{(\Delta B)^2}$  i z tego mamy

$$f(\lambda_0) = (\Delta A)^2 \frac{1}{4} \frac{(\langle [A, B] \rangle)^2}{(\Delta B)^2}$$

$$\left. \begin{aligned} f(\lambda_0) &= (\Delta A)^2 \frac{1}{4} \frac{(\langle [A, B] \rangle)^2}{(\Delta B)^2} \\ f(\lambda_0) &\geq 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow (\Delta A)^2 \cdot (\Delta B)^2 \geq -\frac{1}{4} (\langle [A, B] \rangle)^2$$

Dalej przypominamy sobie że  $(\langle [A, B] \rangle)^2 = -|\langle [A, B] \rangle|^2$  i z tego końcowo dostajemy

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|.$$

**Przykład** Dla  $[x, p_x] = i\hbar$  dostaniemy  $\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar$ . Ktoś może zapytać czy możemy stworzyć stan który będzie posiadał faktycznie tutaj znak równości a nie  $\geq$ . Żeby uzyskać odpowiedź musimy znaleźć minimalną nieoznaczoność i do tego musimy wziąć  $\lambda = \lambda_0$ . Powiedzmy że mamy ten przypadek  $[x, p_x]$ . Mamy  $\bar{A} = x - \langle x \rangle$ ,  $\bar{B} = p_x - \langle p_x \rangle$ , a  $\lambda_0 = \frac{-\hbar}{2(\Delta p_x)^2}$ . Pamiętajmy też że  $C^+\psi = 0$  a także  $(\bar{A} - i\lambda_0 \bar{B})\psi = 0$ . Rozpisujemy to i mamy

$$\begin{aligned} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} - \langle p_x \rangle \right) \psi(x) &= \frac{2i(\Delta p_x)^2}{\hbar} (x - \langle x \rangle) \psi(x) \\ \psi(x) &= C \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \langle p_x \rangle x\right) \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta p_x)^2 (x - \langle x \rangle)^2}{\hbar^2}\right) \end{aligned}$$

To są tak zwane stany koherentne.

## 6.5 Przekształcenia Unitarne

Niech  $A = A^\dagger$  i niech  $A\psi = X$ . Dalej niech  $UU^\dagger = I$  oraz  $\psi' = U\psi$ ,  $X' = UX$ . Dalej powiedzmy że  $A'\psi' = X'$  i pytanie jakie jest  $A'$ . Piszemy

$$A'U\psi = UX = UA\psi \Rightarrow A'U = UA$$

Następnie piszemy

$$\begin{aligned} A'UU^\dagger &= UAU^\dagger \\ A' &= UAU^\dagger \\ A &= U^\dagger A'U \end{aligned}$$

Własności:

1. Jeżeli  $A = A^\dagger$  to  $A' = (A')^\dagger$

2. Jeżeli  $A = \alpha B + \beta CD \Rightarrow A' = \alpha B' + \beta C'D'$  i jeżeli  $[A, B] = \gamma$  to  $[A', B'] = \gamma$
3.  $A, A'$  posiadają taką samą bazę stanów własnych
4.  $\langle X|A|\psi \rangle = \langle X'|A'|\psi' \rangle$

Następna rzecz to nieskończenie małe przekształcenia unitarne (*infinitesimal*). Niech  $U = I + i\epsilon F$ , gdzie  $\epsilon \ll 1$ , a  $F = F^\dagger$ . Chcemy pokazać że  $U$  jest unitarny.

$$U^\dagger U = (I - i\epsilon F^\dagger)(I + i\epsilon F) = I + i\epsilon \underbrace{(F - F^\dagger)}_{=0} + \epsilon^2 F^\dagger F \sim I \Rightarrow U \text{ jest unitarny.}$$

Teraz chcemy zobaczyć jak to działa na funkcję falową.  $F$  nazywamy generatorem przekształcenia. Teraz zapiszmy

$$\psi' \equiv \psi = \delta\psi = U\psi = (I + i\epsilon F)\psi \Rightarrow \delta\psi = i\epsilon F\psi.$$

W przypadku gdy mamy jakiś operator  $A$  też możemy tak zadziałać

$$A' = A + \delta A = UAU^\dagger = \dots = A + i\epsilon[F, A] + O(\epsilon^2) \Rightarrow \delta A \sim i\epsilon[F, A]$$

## 6.6 Wektory i Macierze

$$\left. \begin{aligned} X &= A\psi \\ \psi &= \sum_n c_n \psi_n \end{aligned} \right\} \Rightarrow X = \sum_m d_m \psi_m$$

Gdzie

$$d_m = \langle \psi_m | X \rangle = \sum_n \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle c_n.$$

Mówimy że  $\langle \psi_m | A | \psi_n \rangle = A_{m,n}$  to element macierzowy w jakiejś bazie. Inaczej też przypisujemy  $d_m = \sum_n A_{mn} c_n$  i wtedy możemy wprowadzić to jako  $\vec{d} = A\vec{c}$ . W przypadku gdy chcemy obliczyć iloczyn skalarny między stanem  $X$  a  $\psi$  to wtedy

$$\langle X | \psi \rangle = \sum_n d_n^* c_n = (\vec{d}^\dagger \cdot \vec{c})$$

. Jeżeli mamy zbiór stanów  $\psi_n$  i chcemy przekształcić w zbiór  $\phi_m$  to wtedy piszemy

$$\psi_n = \sum_m U_{mn} \phi_m, \quad \text{gdzie } U_{mn} = \langle \phi_m | \psi_n \rangle$$

Można z tego udowodnić że gdy  $U$  jest unitarny oraz  $A$  jest Hermitowski to ślad generatora  $A$  to ślad  $A$

## 6.7 Równanie Schrödingera

**Postulat 7:** Ewolucję czasową funkcji falowej układu wyznacza zależne od czasu równanie Schrödingera które można zapisać następująco:

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

gdzie  $H$  to hamiltonian - operator całkowitej energii układu.

Zazwyczaj zapisujemy Hamiltonian następująco:

$$H = \sum_{i=1}^N \vec{p}^2 \frac{1}{2m_i} + U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_n, t)$$

Operator pędu zapisujemy jako  $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_i$  Następnie wprowadzamy Operator Ewolucji  $U(t, t_0)$  i ma właściwości:

- $\psi(t) = U(t, t_0) \psi(t_0)$
- $U(t_0, t_0) = I$
- $U(t, t_0) = U(t, t')U(t', t_0)$
- $U^{-1}(t, t_0) = U(t_0, t)$

Kiedy wstawimy to wszystko w RS to dostaniemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) \psi(t_0) = H U(t, t_0) \psi(t_0)$$

$$U(t, t_0) = I - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H U(t', t_0) dt'$$

Teraz chcemy pokazać że operator  $U$  jest unitarny.

$$1 = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle =$$

$$= \langle U(t, t_0) \psi(t_0) | U(t, t_0) \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle$$

Aby końcowe wyrażenie było takie samo jak początkowe musimy wprowadzić że  $UU^\dagger = I$  więc  $U$  jest unitarny.

Dalej chcemy rozważać sytuację że Hamiltonian jest niezależny od czasu, wtedy

$$U(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \cdot (t - t_0)\right)$$

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H \cdot (t - t_0)\right) \psi(t_0)$$

Na koniec chcemy rozważyć tak zwane równanie schrödingera dla operatorów. Powiedzmy że mamy operator Hermitowski i chcemy zobaczyć jak będzie się zmieniać jego wartość średnia w czasie. Mamy wtedy

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle$$

$$= \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial t} | A | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | A | \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\rangle$$

$$= (-i\hbar)^{-1} \langle H \psi | A | \psi \rangle + \left\langle \psi | \frac{\partial A}{\partial t} | \psi \right\rangle + (-i\hbar)^{-1} \langle \psi | A | H \psi \rangle$$

$$= (i\hbar)^{-1} \langle [A, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

$$= \frac{d}{dt} A$$

To jest tak zwane równanie Heisenberga. **Pytanie z sali:**  $H$  jest samo-sprężony tutaj?

**Odp.** Tak, bo wartości własne mają być rzeczywiste bo jest energia, ale niektórzy twierdzą że aby operator miał rzeczywiste wartości własne może spełniać inne warunki i nie musi być Hermitowski. **Ważny przykład** kiedy Hamiltonian nie jest zależny od czasu to piszemy  $\delta_x \frac{\partial H}{\partial t} = 0$  a także

$$\frac{d}{dt}\langle H \rangle = \langle (i\hbar)^{-1}[H, H] \rangle = 0$$

I to co tutaj jest zapisane jest kwantowo-mechaniczną odpowiedzią do tego że energia się zachowuje. Gdyby tu zamiast  $H$  był inny operator niezależny od czasu to by oznaczało że fizycznie zmienna tego operatora jest wartością która się zachowuje.

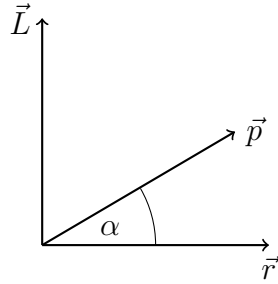


## 7 Moment pędu

### 7.1 Momentu pędu w mechanice klasycznej

W mechanice klasycznej moment pędu (inaczej moment kątowy) cząstki względem punktu odniesienia definiujemy jako iloczyn wektorowy położenia  $\vec{r}$  i pędu  $\vec{p}$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

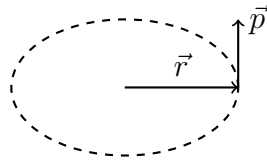


Rysunek 23: Moment pędu jako iloczyn wektorowy  $\vec{r}$  i  $\vec{p}$ .

Wartość bezwzględna momentu pędu wynosi

$$|\vec{L}| = |\vec{r}| \cdot |\vec{p}| \cdot \sin \alpha,$$

gdzie  $\alpha$  to kąt między wektorami  $\vec{r}$  i  $\vec{p}$ . Moment pędu jest więc wielkością wektorową, prostopadłą do płaszczyzny rozpiętej przez  $\vec{r}$  i  $\vec{p}$ .



Rysunek 24: Moment pędu jako wektor prostopadły do płaszczyzny rozpiętej przez  $\vec{r}$  i  $\vec{p}$ .

### Zasada zachowania momentu pędu

W układach **stacjonarnych**, czyli takich, w których nie zmieniają się parametry układu w czasie, zachodzi zasada zachowania momentu pędu

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{L} = \text{const.}$$

Oznacza to, że moment pędu nie ulega zmianie w czasie, jeśli na układ nie działa moment sił zewnętrznych (np. brak momentu zewnętrznego lub centralna symetria pola).

Zachowanie całkowitego momentu pędu wynika z symetrii układu, a w szczególności z **symetrii osiowej**. W języku mechaniki klasycznej mówi się wówczas, że jest to **całka ruchu**.

## 7.2 Moment pędu w mechanice kwantowej

W mechanice kwantowej moment pędu staje się **operatorem**. Składowe klasycznego momentu pędu można zapisać w postaci

$$\begin{aligned}L_x &= yp_z - zp_y, \\L_y &= zp_x - xp_z, \\L_z &= xp_y - yp_x.\end{aligned}$$

Po przejściu do przestrzeni operatorów (czyli do formalizmu mechaniki kwantowej), każdej z wielkości przypisujemy odpowiedni operator. Operatory składowych momentu pędu przyjmują postać

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right),\end{aligned}$$

gdzie  $\hbar$  to zredukowana stała Plancka.

Operator momentu pędu jako wielkość wektorowa zapisuje się ogólnie w postaci

$$\vec{\hat{L}} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla},$$

gdzie  $\vec{r} = (x, y, z)$  jest operatorem położenia, a  $\vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$  jest operatorem gradientu.

### Komutatory operatorów momentu pędu

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] - [zp_y, zp_x] - [yp_z, xp_z] + [zp_y, xp_z]\end{aligned}$$

$$[yp_z, zp_x] = yp_z zp_x - zp_x yp_z = yp_x [p_z, z] = -i\hbar yp_x$$

Poniżej przedstawione są komutatory

$$\begin{aligned}[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar\hat{L}_z, \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x, \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y.\end{aligned}$$

Z powyższych relacji wynika, że operatory składowych momentu pędu nie komutują ze sobą

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \neq 0,$$

co oznacza, że nie można jednocześnie znać dokładnych wartości wszystkich trzech składowych momentu pędu.

Gdyby nie operatory to poniższa relacja byłaby sprzeczna

$$\vec{\hat{L}} \times \vec{\hat{L}} = i\hbar\vec{\hat{L}}.$$

## Operator $\hat{L}^2$

Kwadrat całkowitego momentu pędu zdefiniowany jest jako

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

Działa on jako operator skalarowy. Co istotne, komutuje ze wszystkimi składowymi momentu pędu

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

Zatem można jednocześnie mierzyć  $\hat{L}^2$  i jedną wybraną składową, np.  $\hat{L}_z$ .

## Wybór układu współrzędnych – baza sferyczna

W przypadku momentu pędu wygodnie jest przejść do współrzędnych sferycznych. Przejście z kartezjańskich do sferycznych opisuje się wzorami:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = r \cos \theta.$$

W tej bazie wyrażenia dla operatorów  $\hat{L}_z$  i  $\hat{L}^2$  przyjmują szczególnie prostą postać, co umożliwia rozwiązywanie równań własnych i wyznaczanie funkcji własnych momentu pędu (sferyczne funkcje harmoniczne).

## Operator momentu pędu w współrzędnych sferycznych

W układzie sferycznym wyrażenia dla operatorów momentu pędu upraszczają się i zależą tylko od kątów  $\theta$  i  $\varphi$ . Składowe operatora momentu pędu mają następującą postać:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( -\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}$$

Kwadrat momentu pędu  $\hat{L}^2$  w układzie sferycznym wyraża się jako

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

Jest to tzw. **operator Laplace’a-Beltramiego** na sferze jednostkowej, który jest kluczowy w opisie funkcji własnych momentu pędu, czyli sferycznych funkcji harmonicznych.

Nie ma zależności między funkcjami własnymi różnych składowych. Z operatorów  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  tylko jedna składowa może być jednocześnie diagonalizowana razem z  $\hat{L}^2$ . Zatem

$$[\hat{L}_i, f(\theta, \varphi)] \neq 0 \quad \text{dla } i = x, y.$$

$$V_n = \vec{n} \cdot \vec{V} = n_x V_x + n_y V_y + n_z V_z \quad ; \quad \vec{w} = \vec{u} \times \vec{v}, \quad \|\vec{w}\| = \|\vec{u}\| = \|\vec{v}\| = 1$$

Z tego wynika analogiczna algebra komutatorów

$$[L_u, L_v] = i\hbar L_w \quad ; \quad [L_v, L_w] = i\hbar L_u \quad ; \quad [L_w, L_u] = i\hbar L_v$$

## Układ złożony z wielu cząstek

Założmy, że mamy  $N$  cząstek. Wtedy całkowity moment pędu układu to suma momentów pędu poszczególnych cząstek

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \hat{\vec{p}}_i = \sum_{i=1}^N \hat{\vec{L}}_i.$$

Każdy z operatorów zachowuje tę samą strukturę komutatorów jak w przypadku jednej cząstki

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

## 7.3 Moment kątowy i obroty w przestrzeni

W mechanice kwantowej operator momentu pędu można powiązać z symetriami przestrzeni, w szczególności z obrotami.

Niech  $\hat{U}_R$  będzie operatorem obrotu. Działa on na funkcję falową jak

$$\psi' = \hat{U}_R \psi.$$

Zachowanie normy funkcji falowej implikuje, że  $\hat{U}_R$  musi być operatorem **unitarnym**

$$\hat{U}_R^\dagger = \hat{U}_R^{-1},$$

czyli:

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{U}_R^\dagger \hat{U}_R | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$$

Jeśli operator  $\hat{A}$  opisuje obserwabłą, to jego postać po obrocie jest dana przez

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \hat{U}_R \Psi | \hat{U}_R \hat{A} \hat{U}_R^\dagger | \hat{U}_R \Psi \rangle$$

Oznacza to, że operator przekształca się według zasady

$$\hat{A}' = \hat{U}_R \hat{A} \hat{U}_R^\dagger.$$

Jeśli  $\hat{A}$  jest niezmiennikiem względem obrotów (symetria układu), wówczas

$$[\hat{U}_R, \hat{A}] = 0.$$

## Operator obrotu wzdłuż osi

Dla małego kąta  $\delta\alpha$ , operator obrotu wokół osi  $\vec{n}$  można zapisać jako

$$\hat{U}_n(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha (\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}).$$

Jest to operator generujący obrót w przestrzeni Hilberta. W dużym limicie daje wyrażenie eksponencjalne

$$\hat{U}_n(\alpha) = e^{-i\alpha(\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}})/\hbar}.$$

## Zachowanie momentu pędu

Jeśli operator Hamiltonianu  $\hat{H}$  komutuje z operatorem momentu pędu  $\hat{\vec{L}}$ , to moment pędu jest wielkością zachowaną

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

W szczególności, jeśli  $\hat{H}$  opisuje układ o symetrii kulistej (np. centralny potencjał), to

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0,$$

co oznacza, że można jednocześnie mierzyć  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  i  $\hat{H}$ . Operator obrotu w przestrzeni Hilberta ma postać

$$\hat{U}_n(\delta\alpha) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha (\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}).$$

Z warunku

$$[\hat{U}_n(\delta\alpha), \hat{H}] = 0$$

wynika

$$[\vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}, \hat{H}] = 0,$$

czyli każda składowa momentu pędu (wzdłuż osi symetrii) również komutuje z Hamiltonianem.

## 7.4 Funkcje własne $\hat{L}^2$ i $\hat{L}_z$

Dla sferycznie symetrycznych układów rozważamy jednocześnie funkcje własne  $\hat{L}^2$  i  $\hat{L}_z$ . Oznaczmy je jako  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , które spełniają

$$\hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m, \quad \hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m.$$

Funkcje te tworzą ortonormalną bazę na sferze jednostkowej.

### Funkcje własne $\hat{L}_z$

Równanie własne dla  $\hat{L}_z$  daje

$$\hat{L}_z \Phi_m(\varphi) = \hbar m \Phi_m(\varphi)$$

Rozwiązaniem jest

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Normalizacja funkcji względem kąta  $\varphi$  zapewnia ich ortonormalność.

### Funkcje własne $\hat{L}^2$

Działanie operatora  $\hat{L}^2$  można zapisać jako równanie różniczkowe względem  $\theta$  i  $\varphi$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right] Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m.$$

Zakładając rozwiązanie separowane

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_l^m(\theta)\Phi_m(\varphi),$$

wstawiamy do równania i uzyskujemy równanie dla  $\Theta(\theta)$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \left[ \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - l(l+1) \right] \Theta = 0.$$

Wprowadzając zmienną  $w = \cos \theta$ , otrzymujemy równanie Legendre'a

$$(1-w^2) \frac{d^2 F}{dw^2} - 2w \frac{dF}{dw} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2} \right] F(w) = 0.$$

Rozwiązania to funkcje Legendre'a  $P_l^m(w)$ , dla  $m \geq 0$ , zdefiniowane jako

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

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

### Sferyczne funkcje harmoniczne

Funkcje własne momentu pędu, czyli sferyczne funkcje harmoniczne, mają postać

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

z odpowiednią stałą normalizacji  $N_{lm}$

$$N_{lm} = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}.$$

Dla  $m < 0$

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \overline{Y_l^m(\theta, \varphi)}.$$

### Przykłady funkcji sferycznych

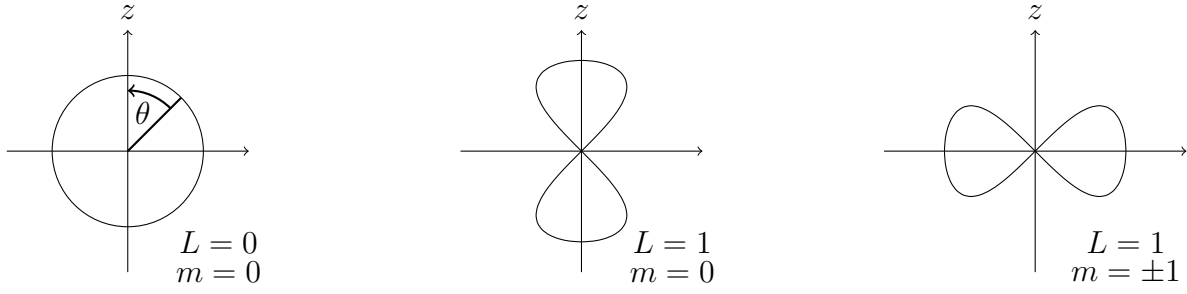
Funkcje  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  mają konkretne postacie dla małych wartości  $l$  i  $m$ . Przykładowo:

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}.$$

Powyższe funkcje reprezentują różne przestrzenne rozkłady prawdopodobieństwa – zobrazowane na rysunkach jako obłoki elektronowe (np. dla atomu wodoru).



Rysunek 25: Przykłady funkcji sferycznych.

1. Dla  $l = 1$ ,  $m = 0$ , funkcja ma symetrię względem osi  $z$ .
2. Dla  $m = \pm 1$ , mamy obłoki rozmieszczone symetrycznie wokół tej osi.

### Operator podnoszący i opuszczający moment pędu

Zdefiniujemy

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y.$$

Zachodzi

$$[L^2, L_{\pm}] = 0, \quad [L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}.$$

Zatem operator  $L_+$  zwiększa, a  $L_-$  zmniejsza wartość liczby kwantowej  $m$  o 1, nie zmieniając przy tym wartości  $l$

$$L_{\pm} Y_l^m(\theta, \varphi) \propto Y_l^{m \pm 1}(\theta, \varphi).$$

## 7.5 Uogólniony moment kątowy

W mechanice kwantowej istnieje także wewnętrzny moment pędu cząstki, zwany **spinem**. W odróżnieniu od orbitalnego momentu pędu, spin nie ma klasycznego odpowiednika i nie wynika z ruchu w przestrzeni.

Jeśli chcemy uogólnić teorię momentu pędu na przypadek ogólny (w tym spinowy), musimy rozważyć:

1. układy, dla których nie istnieje klasyczna trajektoria (np. elektron),
2. obiekty opisane w przestrzeni Hilberta bez odniesienia do współrzędnych przestrzennych.

### Algebra Liego SU(2)

Niech  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  będą operatorami momentu pędu (ogólniejszego), spełniającymi reguły komutacji

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

Implikuje to, że

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \quad \text{dla } i = x, y, z,$$

czyli operator kwadratu momentu pędu komutuje ze wszystkimi jego składowymi

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

Zatem  $\hat{J}^2$  i  $\hat{J}_z$  mają wspólny zestaw funkcji własnych, podobnie jak wcześniej  $\hat{L}^2$  i  $\hat{L}_z$ .

## Funkcje własne operatora

Dla uogólnionego operatora momentu pędu  $\hat{J}$  (np. obejmującego również spin), definiujemy funkcje własne:

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |j, m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle, \\ \hat{J}_z |j, m\rangle &= \hbar m |j, m\rangle,\end{aligned}$$

gdzie:

- $j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots\}$  – liczba kwantowa całkowitego momentu pędu,
- $m \in \{-j, -j+1, \dots, j\}$  – rzut momentu pędu na oś  $z$ .

## Ograniczenia wartości własnych $m$

Z faktu, że wartości średnie składowych momentu pędu spełniają nierówność

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle + \langle \hat{J}_y^2 \rangle + \langle \hat{J}_z^2 \rangle = \hbar^2 j(j+1) \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{J}_z^2 \rangle \leq \hbar^2 j(j+1),$$

wynika, że  $m^2 \leq j(j+1)$ , czyli  $|m| \leq j$ .

Wprowadźmy operatory

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

Zachodzą następujące relacje komutacyjne

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{J}_{\pm} \quad \text{ i } \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z.$$

Dla działania na stanie własnym

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

Zatem operator  $\hat{J}_+$  podnosi wartość  $m$  o jeden krok, a  $\hat{J}_-$  ją obniża.

## Maksymalne i minimalne wartości $m$

Jeśli będziemy wielokrotnie stosować operator  $\hat{J}_+$ , w końcu dotrzemy do wartości maksymalnej  $m_{\max}$ , dla której:

$$\hat{J}_+ |j, m_{\max}\rangle = 0$$

Analogicznie:

$$\hat{J}_- |j, m_{\min}\rangle = 0$$

Z tych warunków wynika, że

$$m_{\max} = j, \quad m_{\min} = -j,$$

czyli

$$m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\},$$

co daje  $2j+1$  możliwych wartości.



## Możliwe wartości spinu

Z algebraicznej struktury operatorów  $\hat{J}$  wynika, że dopuszczalne wartości  $j$  to liczby całkowite lub połówkowe. Przykłady:

- dla cząstek bez spinu:  $j = 0, 1, 2, \dots$
- dla elektronów, protonów, neutronów:  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

$$m_T = j, \quad m_B = -j$$

$$m_T - m_B \in \mathbb{N} \Rightarrow j \in \left\{ 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \right\}$$

**Wniosek:** Spin może przyjmować dowolne wartości całkowite lub połówkowe, czyli jest kwantowany.

## 7.6 Macierze operatorów

$$\langle jm | j'm' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

Definiujemy działanie operatorów  $J^2$  i  $J_z$ :

$$\langle jm' | J^2 | jm \rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta_{mm'} = (J^2)_{j'm',jm},$$

$$(J_z)_{j'm',jm} = \hbar m \delta_{jj'} \delta_{mm'}.$$

Operatory podnoszący/opuszczający mają postać

$$(J_{\pm})_{j'm',jm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \delta_{jj'} \delta_{m'm \pm 1}.$$

Zatem:

- $\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)$
- $\hat{J}_y = \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)$

### Przykłady macierzy dla wybranych $j$

Dla  $j = 0$ :

- tylko jeden stan  $|0, 0\rangle$
- wszystkie macierze  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  to macierze zerowe:

$$\hat{J}_x = \hat{J}_y = \hat{J}_z = (0)$$

Dla  $j = \frac{1}{2}$ :

- stany:  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
- reprezentacja macierzowa

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad \hat{J}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z,$$

czyli są to **macierze Pauliego**.

Dla  $j = 1$ :

- stany:  $|1, +1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle$
- macierze mają postać

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

**Uwaga:** macierze te można łatwo ogólniać dla dowolnego  $j$ , ponieważ struktura macierzy wynikająca z operatorów  $\hat{J}_{\pm}$  jest regularna.

## 7.7 Spin

Spin to moment pędu cząstki wynikający **nie z własności przestrzennych**, lecz z **wewnętrznych cech kwantowych** (np. elektron ma spin  $\frac{1}{2}$ ).

### Własności operatorów spinowych

Podobne reguły jak dla momentu pędu orbitalnego

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y.$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

Działanie operatorów:

$$S^2|\chi_{s,m_s}\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\chi_{s,m_s}\rangle$$

$$S_z|\chi_{s,m_s}\rangle = \hbar m_s|\chi_{s,m_s}\rangle$$

- $s = 0, 1, 2, \dots$  – dla bozonów,
- $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$  – dla fermionów.

### Reprezentacja funkcji spinorowej

Stan całkowity cząstki opisywany jest funkcją falową uwzględniającą zarówno współrzędne przestrzenne  $\vec{r}$ , jak i spin  $m_s$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{m_s=-s}^s \Psi_{m_s}(\vec{r}, t) \chi_{s,m_s},$$

### Przykład

$$\chi_{1,1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1,0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1,-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix},$$

więc funkcja spinorowa ma postać

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_1(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_0(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_{-1}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_1(\vec{r}, t) \\ \Psi_0(\vec{r}, t) \\ \Psi_{-1}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}.$$

$$J = \langle \Psi | \Psi \rangle = \left\| \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_0 \\ \Psi_{-1} \end{pmatrix} \right\|^2.$$

Średnia wartość obserwabli  $A$  dla stanu spinorowego

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) A \Psi(\vec{r}, t) d^3r$$

lub rozwinięcie składowe

$$\langle A \rangle = \sum_{m_s=-s}^{+s} \sum_{m'_s=-s}^{+s} \int \Psi_{m'_s}^*(\vec{r}, t) A_{m'_s m_s} \Psi_{m_s}(\vec{r}, t) d^3r,$$

gdzie

$$A_{m'_s m_s} = \langle \chi_{s, m'_s} | A | \chi_{s, m_s} \rangle.$$

## 8 Atom wodoru

### 8.1 Wstęp

Przypomnijmy sobie, czym jest atom wodoru. Mamy jeden atom i jeden wektor, dwa ciała, które ze sobą współdziałają: jakieś cząstki A oraz B. Pytanie: czy możemy jakoś zredukować to zagadnienie do jedno-cząstkowego? Odpowiedź brzmi: faktycznie możemy. Najpierw możemy zapisać, że potencjał współdziałania między tymi cząstkami rozpisujemy jako

$$V(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = V(\vec{r})$$

gdzie  $\vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$ . Hamiltonian będzie wtedy wyglądał następująco

$$H = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B)$$

Równanie Schrödingera dla tego układu natomiast będzie wyglądać tak

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_A} \vec{\nabla}_A^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)$$

Jak teraz to uprościć? Możemy wprowadzić promień położenia

$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B}{m_A + m_B}, \quad m = m_A + m_B$$

Wprowadzamy również tzw. masę zredukowaną

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

W takim razie równanie Schrödingera będzie wyglądało następująco:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow[\text{zmiennych}]{\text{Metoda rozdzielnych}} \\ \psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \exp\left(\frac{-[E_m + E]t}{\hbar}\right) \end{array} \right.$$

$$\xrightarrow[\text{zmiennych}]{\text{Metoda rozdzielnych}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 \phi(R) = E_{CM} \phi(R) \\ \left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \end{array} \right.$$

Są dwie klasy zagadnień, dla których to równanie ma ciekawe rozwiązania. W pierwszym przypadku weźmy oscylator harmoniczny

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2} k_1 x^2 + \frac{1}{2} k_2 y^2 + \frac{1}{2} k_3 z^2, \quad \vec{r} = (x, y, z)$$

W przypadku, gdy mamy potencjał centralny, będzie on wyglądał następująco

$$V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|) = V(r)$$

Będziemy pisać  $r$  bez strzałki i to po prostu oznacza długość wektora  $r$ . To jest tzw. potencjał centralny i w tym przypadku wygodnie jest przejść do współrzędnych sferycznych. Wtedy Hamiltonian będzie wyglądał tak:

$$\begin{aligned} H &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right] + V(r) \end{aligned}$$

Wstawiając to do równania Schrödingera, dostajemy

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right) + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Dalej pamiętamy, że w przypadku, gdy mamy jakąś funkcję współrzędnych, to ta funkcja komutuje z operatorem  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  i tak samo z operatorem  $\hat{L}^2$ .

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{f}(r)] &= 0 \\ [\hat{L}_y, \hat{f}(r)] &= 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{f}(r)] &= 0 \\ [\hat{L}^2, \hat{f}(r)] &= 0 \end{aligned}$$

Pytanie z sali: Jak mamy rozumieć ten zapis? **Odp.** To jest operator, który jest zależny od  $r$ . Wprowadzamy teraz założenie, jak będzie wyglądała nasza funkcja. Mówimy, że rozwiązanie poprzedniego równania będzie miało kształt:

$$\psi_{Elm} = R_{Elm}(r) \psi_{lm}(\Theta, \Phi)$$

Wrzucamy to wszystko do równania Schrödingera i dostajemy

$$\begin{cases} L^2 \psi_{lm}(\Theta, \Phi) = l(l+1) \hbar^2 \psi_{lm}(\Theta, \Phi) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{Elm} = E R_{Elm} \end{cases}$$

Powiedzmy teraz, że będziemy pisać  $U_{EL}(r) = r \cdot R_{EL}(r)$  i wtedy równanie Schrödingera będzie miało postać:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U_{EL}(r)}{dr^2} + V_{eff}(r) U_{EL}(r) &= E U_{EL}(r) \\ V_{eff} &= V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \end{aligned}$$

## 8.2 Wodór

Dla wodoru potencjał będzie wyglądał następująco

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{ze^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \\ V_{eff}(r) &= -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \end{aligned}$$

Gdzie "z" to jest ładunek jądrowy (1 dla wodoru, 2 dla pierwszego jony Helu i tak dalej). Wrzucamy to wszystko znowu do równania Schrödingera ale przed tym zdefiniujemy sobie zmienne do ułatwienia zapisu

$$\rho = \left( \frac{-8\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} r$$

$$\lambda = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \left( \frac{-\mu}{2E} \right)^{1/2}$$

Wtedy RS się przekształci w

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] U_{El(\rho)} = 0$$

Chcemy zrozumieć jak będą wyglądały nasze rozwiązania. Podejście będzie analogiczne jak kiedy rozwiązywaliśmy dla oscylatora harmonicznego. Najpierw chcemy zrobić jak będzie wyglądało rozwiązanie asymptotyczne gdy  $\rho \rightarrow \infty$ , wtedy

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \right] U_{El(\rho)} = 0$$

Równanie to daje nam możliwość zapisania jak będzie wyglądać  $U_{El}$  gdy  $\rho$  dąży do nieskończoności

$$U_{El(\rho)} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \exp\left(\frac{-\rho}{2}\right)$$

Mając to możemy założyć że

$$U_{El(\rho)} = \exp\left(\frac{-\rho}{2}\right) \cdot f(\rho)$$

No i teraz możemy to wrzucić do RS i będziemy mieli

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho} - \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} \right] f(\rho) = 0$$

Dalej robimy że  $f(\rho) = \rho^{l+1}g(\rho)$ . Teraz będziemy chcieli zrozumieć jakie będą wartości własne operatora Hamiltona, i do tego nie potrzebujemy całkowitego rozwiązania tylko takie rozwiązanie które określi warunki na znaczenie tych wartości własnych, i dlatego znowu rozkładamy funkcję  $g(\rho)$  w szereg.

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k, \quad c_0 \neq 0$$

Wrzucamy najpierw podstawienie  $f(\rho) = \rho^{l+1}g(\rho)$  i mamy

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho} + (2l+2-\rho) \frac{d}{d\rho} + (\lambda-l-1) \right] g(\rho) = 0$$

Jeżeli teraz dodamy założenie o postaci  $g(\rho)$  dostaniemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k(k+1) + (2l+2)(k+1)) C_{k+1} + (\lambda-l-1-k)C_k] \rho^k = 0$$

Skoro suma jest zerem to każdy składnik jest zerem więc możemy z tego wyznaczyć

$$C_{k+1} = \frac{-(\lambda - l - 1 - k)}{(k+1)(2l+2+k)} C_k$$

Mamy też  $\frac{C_{k+1}}{C_k} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k}$  przez co mamy niezbieżność, ten sam problem co mieliśmy w przypadku oscylatora harmonicznego. Teraz musimy odciąć w takim razie ten nasz szereg w jakimś punkcie, to znaczy musi istnieć jakieś  $\lambda$  dla którego ten współczynnik będzie po prostu zero dla jakiegoś  $k$ . Mówimy że niech istnieje taki  $r_n : C_{r_n} = 0$ . W takim razie teraz mamy

$$r_n + l + 1 - \lambda = 0$$

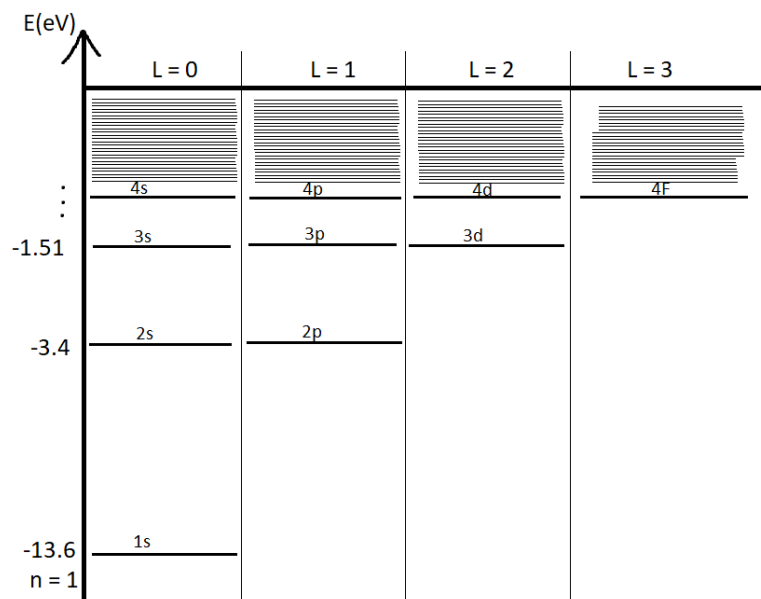
$$\lambda = r_n + l + 1 \text{ Niech } n = \lambda = r_n + l + 1$$

Powyżej  $n$  nazywamy główną liczbą kwantową. Tutaj możemy zobaczyć że mamy kilka warunków, że  $l \in \mathcal{N}$ , z tego wynika że  $0 \leq l \leq n-1$ . Teraz wstawiamy to co mieliśmy

$$\begin{aligned} \lambda = n &= \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \left( \frac{-\mu}{2E} \right)^{1/2} \\ \Rightarrow E_n &= \frac{\mu}{2\hbar^2} \left( \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \\ \Rightarrow \frac{-1}{2} \mu c^2 \frac{(z\alpha)^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Gdzie  $\alpha$  to jest stała, tak zwana stała struktury. Widzimy tutaj że Energia zależy od  $n$  i nie jest zależna od  $l$ . Wcześniej pisaliśmy energię w równaniu z  $l$ , jednak teraz widzimy że wartości własne nie zależą od  $l$ .

Możemy zapisać że  $l \in (0, 1, \dots, n-1)$ ,  $m \in (-l, \dots, l)$  i  $n \in (1, 2, \dots)$ . Biorąc to wszystko pod uwagę możemy narysować poziomy energii



Rysunek 26: Poziomy energii.

### 8.3 Stany własne

Wracamy teraz dla równania po podstawieniu funkcji  $g(\rho)$

$$\left[ \rho \frac{d^2}{d\rho} + (2l + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (\lambda - l - 1) \right] g(\rho) \neq 0$$

Chcielibyśmy wprowadzić nowe zmienne żeby to przekształcić do równania

$$z \frac{dw}{dz^2} + (c - z) \frac{dw}{dz} - aw = 0$$

Jest to tak zwane równanie Kummer'a-Laplace'a. Musimy wprowadzić w takim razie

$$\begin{aligned} z &\equiv \rho \\ w &\equiv g \\ a &\equiv l + 1 - \lambda \\ c &\equiv 2l + 2 \end{aligned}$$

To równanie jest nam potrzebne ponieważ znamy rozwiązanie tego równania i są to funkcje hiper geometryczne. Są one definiowane następująco

$${}_1F_1(a, c, z) = 1 + \frac{az}{c \cdot 1!} + \frac{a(a+1)z^2}{c(c+1)2!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k z^k}{(c)_k k!}$$

Gdzie  $(\alpha)_k = \alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+k-1)$ ,  $(\alpha)_0 = 1$ . Asymptotyczne zachowanie tej funkcji dla  $z \rightarrow \infty$  jest następujący

$${}_1F_1(a, c, z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}$$

Teraz kiedy podstawiamy wszystko mamy

$${}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho) \rightarrow \rho^{-l-1-\lambda} e^\rho$$

Jaki mamy tu problem? Ta funkcja jest rozbieżna. Musimy z tym szeregiem popracować i znowu gdzieś go odciąć. Mianowicie musimy znowu wyzerować licznik więc znowu  $l+1-\lambda = -r_n$  i z tego

$${}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho) = \sum_{n=0}^{n-l-1} \frac{(k+l-n)(k-1+l-n)\dots(l+1-n)}{(k+2l+1)(k-1+2l-n)\dots(1+2l-1)} \frac{\rho^k}{k!}$$

I niby mamy rozwiązanie ale tyle nam nie wystarczy, chcemy wyprowadzić jeszcze to przez wielomiany Laguerre'a które mają następującą definicję

$$\begin{aligned} L_q^p(\rho) &= \frac{d^p}{d\rho^p} L_q(\rho) \\ L_q(\rho) &= e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \end{aligned}$$

To są wielomiany Laguerre'a i możemy rozpisać związek między funkcjami hiper geometrycznymi a wielomianem Laguerre'a.

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!} {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho)$$



Zapiszmy teraz już końcowe rozwiązanie w postaci funkcji radialnej  $R$ .

$$R_{nl}(\rho) = N \cdot e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \text{gdzie}$$

$$\rho = \left( \frac{-8\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} r$$

$$N = \left( \left( \frac{2Z}{na_\mu} \right) \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$a_\mu = \left( \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \right)$$

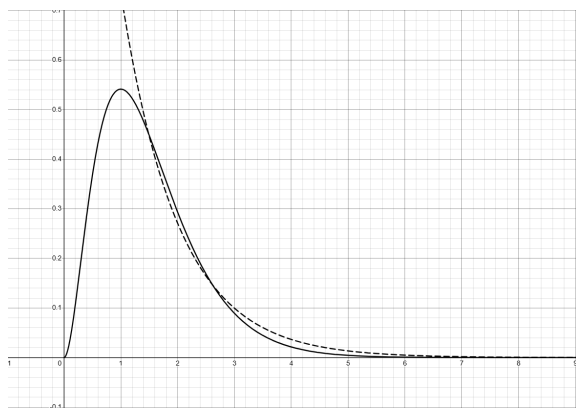
Teraz wypiszemy pierwsze trzy funkcje i naszkicujemy.

$$R_{1,0}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_\mu}\right)$$

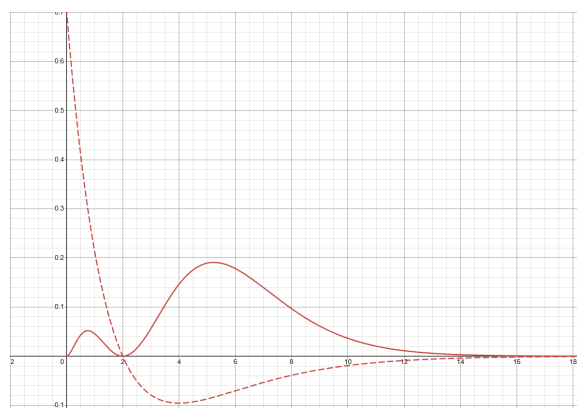
$$R_{2,0}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_\mu} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right)$$

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a_\mu} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right)$$

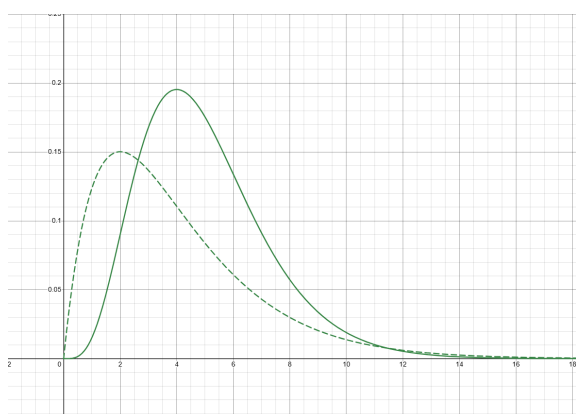
Od razu możemy pomyśleć o tym jakie będzie średnie położenie cząstki



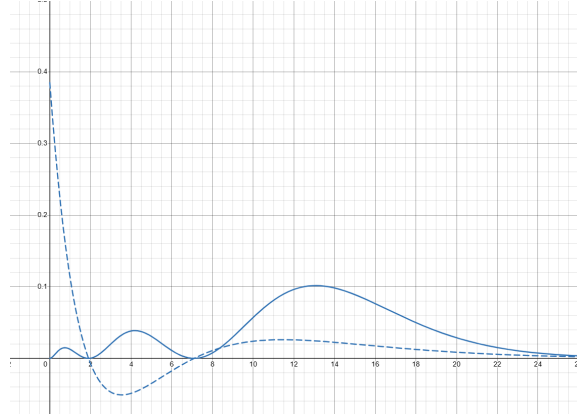
Rysunek 27: Wykres  $R_{1,0}$



Rysunek 28: Wykres  $R_{2,0}$



Rysunek 29: Wykres  $R_{2,1}$



Rysunek 30: Wykres  $R_{3,0}$

Te wykresy pokazują że średnie położenie cząstki musi poruszać się „w prawo” gdy zwiększamy  $r$ .

## 9 Bozony i fermiony

### 9.1 Symetria

#### Równanie Schrödingera dla układu wielu cząstek

$$i\hbar\dot{\Psi} = H\Psi$$

Z tego wynika:

$$i\hbar\dot{\Psi}(q_1, \dots, q_N, t) = H\Psi(q_1, \dots, q_N, t)$$

gdzie  $q_i$  to współrzędne położenia i pędu  $i$ -tej cząstki,  $N$  to liczba cząstek.

Wprowadzamy operator permutacji  $P_{ij}$  dla  $i$ -tej i  $j$ -tej cząstki:

$$P_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \equiv \Psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$$

Będziemy rozważać cząstki identyczne, czyli nierozróżnialne. Wtedy:

$$H(P_{ij}\Psi) = P_{ij}(H\Psi) \Rightarrow [H, P_{ij}] = 0$$

Zatem operator  $H$  jest symetryczny względem permutacji  $P_{ij}$ . Operator  $P_{ij}$  jest operatorem liniowym i unitarnym, czyli  $P_{ij}^2 = I$ . Zatem  $P_{ij} = \pm 1$ , gdzie  $\pm 1$  są wartościami własnymi.

#### Funkcje falowe

Ze względu na własności operatora permutacji, istnieją dwa typy funkcji falowych dla układów identycznych cząstek. Pierwszy typ - funkcje symetryczne  $\psi_+$ , które pozostają niezmiennicze pod działaniem operatora permutacji:

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi_+(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) &\equiv \psi_+(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N, t) \\ &\equiv \psi_+(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) \end{aligned}$$

Drugi typ - funkcje antysymetryczne  $\psi_-$ , które zmieniają znak pod działaniem operatora permutacji. Oznacza to, że zamiana miejscami dwóch identycznych cząstek prowadzi do zmiany znaku całej funkcji falowej:

$$P_{ij}\Psi_-(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = -\Psi_-(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$$

Ta antysymetryczna właściwość jest fundamentalna dla fermionów i prowadzi bezpośrednio do zasady wykluczenia Pauliego. Funkcje antysymetryczne charakteryzują się tym, że prawdopodobieństwo znalezienia dwóch fermionów w tej samej pozycji wynosi zero, co oznacza, że fermiony "unikają" siebie nawzajem.

Możemy rozważyć operator uogólniony  $\hat{P} : P\Psi = P_{ij}P_{ik} \dots \Psi$

$$P\Psi(q_1, \dots, q_n) = \Psi(q_{P_1}, \dots, q_{P_n})$$

gdzie  $P$  to permutacja  $i$ -tej cząstki.

$$P\psi_+ \equiv \psi_+$$

$$P\psi_- = \begin{cases} \psi_- & \text{dla parzystej permutacji} \\ -\psi_- & \text{dla nieparzystej permutacji} \end{cases}$$

### Postulat

Jeżeli spin  $s = \frac{n}{2}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  - układ identycznych cząstek znajduje się w antysymetrycznym stanie  $\psi_-$  i mamy **fermiony**. Jeżeli spin  $s = n$ ,  $n \in \mathbb{N}$  - układ identycznych cząstek znajduje się w symetrycznym stanie  $\psi_+$  i mamy **bozony**.

### Przykłady

- Elektron:  $s = \frac{1}{2}$  - fermion
- Proton:  $s = \frac{1}{2}$  - fermion
- atom: może być bozonem lub fermionem

## 9.2 Całkowicie symetryczne oraz całkowicie antysymetryczne funkcje falowe

Możemy oznaczyć funkcje falowe symetryczne i antysymetryczne jako:

$$\Psi_s \equiv \Psi_+ \text{ oraz } \Psi_a \equiv \Psi_-$$

Rozważamy układ  $N$  cząstek. Dla  $N = 2$  mamy:

$$\Psi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(q_1, q_2) + \Psi(q_2, q_1))$$

$$\Psi_a(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(q_1, q_2) - \Psi(q_2, q_1))$$

Dla  $N = 3$  mamy:

$$\begin{aligned} \Psi_s(q_1, q_2, q_3) = & \frac{1}{\sqrt{6}} (\Psi(q_1, q_2, q_3) + \Psi(q_1, q_3, q_2) + \Psi(q_2, q_1, q_3) \\ & + \Psi(q_2, q_3, q_1) + \Psi(q_3, q_1, q_2) + \Psi(q_3, q_2, q_1)) \end{aligned}$$

Jest to suma po wszystkich permutacjach trzech cząstek. Zakładamy brak oddziaływań między cząstkami, tzn. zapisujemy Hamiltonian w postaci:

$$H(q_1, \dots, q_N) = h_1(q_1) \cdot h_2(q_2) \cdots h_N(q_N)$$

Wtedy możemy rozpisać Równanie Schrödingera:

$$h_i u_i = \epsilon_i u_i \quad \forall_{i \in (0, N], i \in \mathbb{N}}$$

Dla  $N = 2$  mamy:

Dla symetrycznej funkcji falowej:

$$\Psi_s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2) + u_\beta(q_1)u_\alpha(q_2))$$

Stąd wyznacznik:

$$\begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) \end{vmatrix}$$

Dla antysymetrycznej funkcji falowej zmienia się znak:

$$\Psi_a(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2) - u_\beta(q_1)u_\alpha(q_2))$$

$\Psi_a$  oraz  $\Psi_s$  nie są prostymi iloczynami  $u_\alpha$  i  $u_\beta$ . Oznacza to, że są to stany splątane kwantowo - cząstki nie mogą być opisane niezależnie od siebie. Udowodnimy że to "stan splątania. Dla uogólnionego przypadku  $N = N$  (N cząstek) mamy:

$$\Psi_\Delta(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}$$

Wyznacznik, który się pojawił jest wyznacznikiem Slatera. Sumując powyższe wzory otrzymujemy:

$$\Psi_A(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \cdots u_\nu(q_N)$$

$$\Psi_S(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \cdots u_\nu(q_N)$$

### 9.3 Zasada Pauliego

Rozważamy antysymetryczny układ elektronów (fermiony). **Pytanie:** Co będzie, gdy  $u_\alpha = u_\beta$ ? Gdy  $u_\alpha = u_\beta$  to wyznacznik Slatera jest równy 0.

$$\Psi_A(q_1, \dots, q_N) = 0$$

Zatem dwa elektrony nie mogą znajdować się w tym samym stanie. **Zasada:** Tylko jeden fermion może okupować dany stan kwantowy.

#### Przykład

$$l < n, l \in \mathbb{N}, -l \leq m \leq l$$

Przykład diagramu energetycznego pokazującego różne stany kwantowe dla elektronów w atomie.

$$\begin{array}{c} n=2 \quad \underline{l=0 \quad m=0 \quad \uparrow\downarrow} \quad \underline{l=1 \quad m=0, +1 \quad \uparrow\downarrow} \\ n=1 \quad \underline{l=0 \quad m=0 \quad \uparrow\downarrow} \end{array}$$

$$N_e(1s^2, 2s^2, 2p^6)$$

Liczba w wykładniku to liczba elektronów w danym stanie (w danym orbitalu na danym poziomie). Zmienna  $n$  numeruje poziomy energetyczne. Na pierwszym poziomie występuje

jeden orbital  $1s$ , na drugim poziomie występują dwa orbitale  $2s$  i  $2p$  - mieszczą odpowiednio 2, 2, 6 elektronów. Zmienna  $l$  to orbitalna liczba kwantowa - 0 odpowiada orbitalowi  $s$ , 1 odpowiada orbitalowi  $p$ , 2 odpowiada orbitalowi  $d$ , 3 odpowiada orbitalowi  $f$ . Zmienna  $m$  to magnetyczna liczba kwantowa - opisuje orientację orbitalu w przestrzeni. Orbital  $s$  ma tylko jedną możliwą orientację, stąd  $m = 0$ . Orbital  $p$  ma trzy możliwe orientacje, stąd  $m = -1, 0, 1$ .

### **Wniosek**

Bez tej zasady świat byłby inny, albo by nie istniał. Bez tej zasady wszystkie elektrony byłyby w tym samym stanie (skondensowałyby się w jednym stanie), czyli w najniższym stanie energetycznym, co oznaczałoby brak różnorodności pierwiastków chemicznych i stabilnych struktur molekularnych. Zasada Pauliego jest podstawową własnością cząstek.

### **Pytanie**

**Pytanie:** Czym są strzałki góra/dół? Strzałka reprezentuje spin elektronu, który może mieć wartość  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  (magnetyczna liczba spinowa).