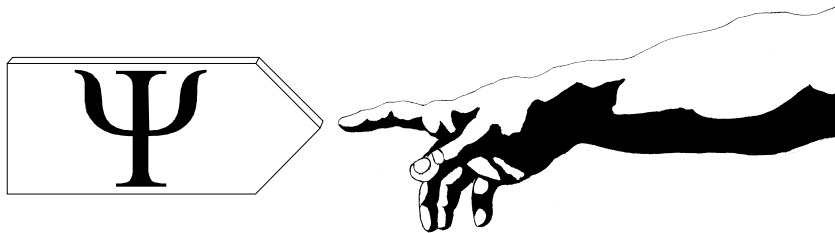


Sławomir Brzezowski

WSTĘP DO MECHANIKI KWANTOWEJ



Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego
KRAKÓW 2006

INSTYTUT FIZYKI
UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

SŁAWOMIR BRZEZOWSKI

WSTĘP DO MECHANIKI KWANTOWEJ



NAKŁADEM INSTYTUTU FIZYKI
UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

RECENZENT

Kacper Zalewski

REDAKTOR

Sławomir Brzezowski

Wydanie III, poprawione i uzupełnione.

*Panu profesorowi Kacprowi Zalewskiemu dziękuję za
dokładne przeczytanie rękopisu tej książki i wskazanie szeregu
usterek.*

*Dziękuję też doktorowi Andrzejowi Burzyńskiemu i
profesorowi Tomaszowi Dohnalikowi za ich cenne uwagi, a także
studentom za wskazanie wielu błędów literowych (i nie tylko).*

Spis treści

Wstęp.....	7
Rozdział 1: Fale de Broglie’a.....	9
Rozdział 2: Równanie Schrödingera.....	13
Rozdział 3: Notacja Diraca.....	35
Rozdział 4: Przestrzeń Hilberta.....	43
Rozdział 5: Reprezentacje położenia i pędów.....	49
Rozdział 6: Moment pędu.....	63
Rozdział 7: Ruch w polu o symetrii sferycznej; Atom wodoru.....	77
Rozdział 8: Spin elektronu.....	97
Rozdział 9: Wartości średnie operatorów.....	113
Rozdział 10: Atomy wieloelektronowe.....	117
Rozdział 11: Składanie momentów pędu.....	125
Rozdział 12: Zasada nieokreśloności.....	137
Rozdział 13: Ewolucja wektora stanu.....	143
Rozdział 14: Stany niezwiązane – rozpraszanie.....	155
Rozdział 15: Obroty i translacje.....	183
Rozdział 16: Symetrie – całki ruchu – degeneracja.....	193
Rozdział 17: Zaburzenia niezależne od czasu.....	199
Rozdział 18: Hamiltonian zależny od czasu.....	219
Skorowidz:.....	231



Fizyki uczymy się od urodzenia. Bawiąc się grzechotką, czy ucząc chodzenia, musimy postępować zgodnie z jej prawami, chociaż świadomości istnienia tych praw nabywamy dopiero w szkole, gdzie zdobyta w codziennym obcowaniu z otoczeniem intuicja fizyczna zostaje uporządkowana i ujęta w formie systematycznego wykładu.

Kłopot z mechaniką kwantową polega na tym, że prawa nią rządzące zupełnie nie przystają do wspomnianej wyżej intuicji. Żyjemy i zdobywamy nasze doświadczenie w świecie, gdzie naturalną jednostką długości jest – powiedzmy – metr. Patrząc nocą w niebo obcujemy z odległościami niewspółmiernie większymi – ale już samo to doświadczenie pozwala nam jednak od biedy wyobrazić sobie Wszechświat. Nie ma jednak doświadczenia, które dawałoby nam bezpośredni kontakt zmysłowy z odległościami rzędu 10^{-10} m (czyli porównywalnymi z rozmiarami atomów). Z przyczyn, których nie znamy, świat oglądany z takiej perspektywy okazuje się być jakościowo inny, niż ten, który widzimy na co dzień. I chodzi nie tylko o to, że prawa fizyki w tym świecie są inne: sam przedmiot tych praw jest inny – samo pojęcie materii ma zupełnie inny sens w świecie makroskopowym a inny, gdy zejdziemy do poziomu cząstki elementarnej. To jest najzupełniej inny świat.

Zachodzi więc pytanie, w jaki sposób my, makroskopowe istoty, możemy ten świat opisać, skoro cały (prawie cały) stworzony przez nas aparat pojęciowy odnoszący się do fizyki klasycznej staje się bezużyteczny.

Aby na nie odpowiedzieć, musimy najpierw uświadomić sobie, czym zajmuje się fizyka. W jednej ze swoich książek pan Stanisław Lem dał poglądowy wykład na temat relacji, jaka zachodzi między fizyką i matematyką¹. Przyparował matematykę do krawcy, który perfekcyjnie szyje rozmaite ubrania, o różnej liczbie rękawów i nogawek. Pracę swoją na pozór wykonuje dla samej tylko satysfakcji, a nikomu niepotrzebne ubrania gromadzi w szafie. Ta szafa to oczywiście czysta matematyka, która obejmuje wszelkie teorie matematyczne, jakich się dorobiliśmy. Do tej szafy zagląda fizyk poszukujący "ubrania" pasującego na jakiegoś stworka, czyli na wycinek rzeczywistego świata, który fizykowi udało się zbadać i opisać. Fizyk zajmuje się więc dopasowywaniem właściwych kawałków matematyki do

¹Stanisław Lem: "Summa technologiae", rozdział V.

fragmentów rzeczywistego świata, przy czym doświadczalnicy zajmują się raczej polowaniem na owe egzotyczne stworzenia a teoretycy znajdują satysfakcję w przeszukiwaniu tej szafy i korzystaniu z jej zasobów.

Bezpośredni kontakt zmysłowy, jaki mamy ze światem makroskopowym, nie skłania do analizy związku matematyki z przyrodą. W świetle codziennego doświadczenia, klasyczne prawa fizyki wydają się "oczywiste", czyli w tym wypadku wymyślony przez Lema potworek, "jaki jest, każdy widzi". Właściwie dopiero mechanika kwantowa pozwala nam uświadomić sobie doniosłość matematyki w badaniu przyrody. Jaki jest atom – tego nikt nie widzi. Potworka nie widać. Udało się tylko znaleźć ubranie (mechanikę kwantową właśnie), które wkładamy na niewidzialnego potworka i w którym ten ostatni wydaje się czuć wcale nieźle, chociaż mamy niejasne wrażenie, że niektóre elementy tego ubrania być może są niepotrzebne (stała faza wektora stanu). Nie umiemy ich jednak na razie usunąć tak, aby reszta dobrze potworkowi służyła.

Mamy więc kawałek matematyki, który zadowalająco przystaje do mikroświata i którym umiemy się posługiwać, wyliczając i przewidując rezultaty doświadczeń fizycznych, chociaż prawdziwa natura tego mikroświata (nasza intuicja – prawdopodobnie bez żadnych podstaw – domaga się istnienia takiej "natury") pozostaje dla nas zakryta, albo w ogóle nie da się określić.

Nie ma więc innej rady – czeka nas w zasadzie wykład pewnego fragmentu matematyki, pod który Przyroda zdecydowała się podłożyć treść fizyczną.

1

FALE de BROGLIE'a

Fizycy teoretycy na ogół nie lubią eksperymentować. Znacznie bardziej od żmudnego regulowania przyrządów wolą opowiadania o doświadczeniach. Opowiedzmy więc sobie o pewnym doświadczeniu, które moglibyśmy wykonać, ale na szczęście nie musimy. Wynik tego doświadczenia zapiera dech i od razu sygnalizuje, że w naszym makroskopowym pojmowaniu świata ukryte są podstawowe błędy pojęciowe.

Weźmy (w wyobraźni) jakikolwiek kryształ i skierujmy na niego wiązkę elektronów o ustalonym pędzie. Za kryształem ustawmy ekran pokryty czymś, co zasygnalizuje i zaznaczy uderzenia elektronów (np. kliszę). Elektrony oddziałują z atomami kryształu, rozpraszają się na nich, i na kliszy wokół centralnej plamy powstałej w miejscu, gdzie trafiają elektrony nierozproszone (większość elektronów wiązki), pojawiają się punkty po uderzeniach pojedynczych rozproszonych elektronów. Jeżeli poczekamy odpowiednio długo, tak, aby tych punktów zebrało się więcej, to zauważymy, że z poszczególnych punktów zaczyna się wyłaniać struktura przypominająca obraz interferencyjny – w niektóre rejony kliszy elektrony uderzają częściej, niż w inne. Eksperyment ten będzie nieco przypominał znane ze szkoły doświadczenie z interferencją światła przepuszczonego przez siatkę dyfrakcyjną. Trzeba by je tylko jakoś zmodyfikować tak, aby rozpraszanie następowało na punktach regularnie rozmieszczonych w przestrzeni trójwymiarowej (zwykła siatka dyfrakcyjna jest w tym sensie jednowymiarowa).

W naszym eksperymencie zauważymy, że im mniejsza będzie "stała siatki" (możemy wyobrazić sobie nieistniejący w rzeczywistości kryształ o regulowanej odległości atomów), tym bardziej rozsuna się na ekranie elementy struktury, którą zaobserwowaliśmy – zupełnie tak, jak w optycznym doświadczeniu z siatką dyfrakcyjną: im bliżej siebie są szczeliny, tym bardziej rozsunięte są prążki na ekranie. (Warto w tym miejscu przypomnieć sobie, dlaczego tak się dzieje – dla naszych celów wystarczy "siatka" złożona z dwóch szczelin).

Nasz eksperyment z elektronami oderwał się nieco od rzeczywistości (kryształ z regulowaną odległością atomów). Idąc za ciosem wyobraźmy sobie jeszcze, że na drodze wiązki elektronów zamiast kryształu stoi przesłona z dwoma szczelinami, czyli tak, jak w szkolnym doświadczeniu, tylko zamiast światła jest wiązka elektronów. Na ekranie powstaną prążki złożone z kropek – śladów po uderzeniach elektronów.

Nie pozostaje nam nic innego, jak pogodzić się z myślą, że strumień padających elektronów zachowuje się jak **fala płaska**.

A teraz, uwaga! Zmniejszamy gęstość strumienia elektronów. Coraz dłużej musimy zbierać punkty na kliszy, aby zobaczyć prążki. W końcu powtarzamy do-

świadczanie ze strumieniem elektronów tak słabym, że elektrony lecą pojedynczo, jeden na jakiś czas. Powstaje dokładnie taki sam obraz interferencyjny!!

Do tej chwili mogliśmy sobie wyobrażać, że elektrony przelatujące przez jedną ze szczelin "jakoś" współpracują z elektronami, które wpadły do drugiej szczeliny, co w sumie daje obraz interferencyjny na ekranie. Ale jak zrozumieć przypadek, gdy elektrony lecą pojedynczo? Jeżeli wyobrazić sobie elektron przelatujący przez jedną ze szczelin, to drugą szczelinę wypada wyobrazić sobie jako pustą (mogło by jej w ogóle w danej chwili nie być!).

Musimy więc porzucić wyobrażenie cząstki elementarnej jako "małego obiektu obciążonego masą, ładunkiem itd." a w każdym razie musimy pogodzić się z faktem, że są takie sytuacje fizyczne, jak wyżej opisana, w których to wyobrażenie całkowicie zawodzi.

Wróćmy do naszego eksperymentu. Analizując obraz na ekranie dowiadujemy się, że strumieniowi elektronów o ustalonym pędzie wypada przypisać (przed rozpraszaczem) falę płaską o powierzchniach stałej fazy prostopadłych do kierunku pędu elektronów, zwaną **falą de Broglie'a**¹. Nie wiemy co tu "faluje" i prawdopodobnie pytanie o nośnik tej fali jest pozbawione sensu. Na tym etapie mamy podstawy do podejrzeń, że w przestrzeni trójwymiarowej określona jest funkcja położenia (i – czego nie sposób wykluczyć – czasu), której wartość w danym punkcie \vec{x} i w danej chwili t (dokładniej – moduł tej wartości) odpowiedzialna jest za **gęstość prawdopodobieństwa** znalezienia cząstki, do opisu której falę tę powołano. Okazuje się, że moduł wartości funkcji falowej podniesiony do kwadratu, jest równy tej gęstości prawdopodobieństwa.

Otrzymany na ekranie obraz prążków (czy układ plamek, jeżeli używamy kryształu) obrazuje przekrój przez funkcję falową (jak się okaże, zależność funkcji falowej od czasu jest w rozważanym przypadku takiej natury, że nie powoduje to zmieniania się w czasie przestrzennego rozkładu prawdopodobieństwa – dlatego właśnie mogliśmy kliszę naświetlać długo i czekać na ujawnienie się stacjonarnego rozkładu prawdopodobieństwa).

Funkcja falowa, którą musimy tu powołać do życia, jest zespolona. Nawet zwykłą falę (falę akustyczną na przykład) da się opisać funkcją zespoloną, chociaż w takim przypadku wystarczy funkcja rzeczywista. Mechanika kwantowa wymaga jednak – jak się okazuje – sięgnięcia do funkcji zespolonych. Dla fali płaskiej napiszemy więc

$$\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}.$$

Przypomnijmy, że **wektor falowy** \vec{k} i parametr ω wiążą się – odpowiednio – z **długością fali** λ i **częstotliwością** ν "drgań" w ustalonym punkcie przestrzeni wzorami

¹ Louis de Broglie, 1924.

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu.$$

Analizując wyniki wspomnianych wyżej szkolnych doświadczeń dowiedzieliśmy się, że o rozkładzie interferencyjnych maksimów i minimów decyduje układ szczelin (tu – struktura kryształu) i długość fali padającej. Dowiedzieliśmy się wtedy też, że prędkość fazowa v_f fali nie ma związku z tym rozkładem. Skoro więc –

jak pamiętamy – $v_f = \frac{\omega}{|\vec{k}|}$, to doświadczenie z elektronami, o którym mówimy, nie wyznaczy częstości kołowej ω .

Wróćmy do wektora falowego \vec{k} , którego wartość bezwzględną $|\vec{k}|$ właśnie zmierzaliśmy. Powtarzając doświadczenie z użyciem wiązek elektronów o różnych znanych pędach \vec{p} zorientujemy się, że zachodzi związek $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, gdzie $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$. Symbolem \hbar oznaczono podzieloną przez 2π stałą Plancka $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$.

Pozostała do wyznaczenia wartość **częstości kołowej** ω . Możemy tu przywołać inne doświadczenie, polegające na wybijaniu elektronów z powłok atomowych przez fotony – tzw. **efekt fotoelektryczny**. Wyniki zgodne z tym doświadczeniem uzyskuje się, jeżeli bilans energii, w którym uwzględniamy energię fotonu, energię potrzebną na wyrwanie elektronu z atomu i energię wybitego elektronu, przeprowadzony jest przy założeniu, że foton odpowiadający częstości ν niesie energię

$$E = h\nu.$$

(Opisując efekt fotoelektryczny wykonujemy krok – w pewnym sensie – przeciwny do tego, który wyżej wykonaliśmy w stosunku do elektronu. Obiekt, o którym byliśmy wcześniej przekonani, że jest falą, jawi się w tym doświadczeniu jako cząstka – foton właśnie.) Spróbujmy przenieść odnoszący się do fotonu związek $E = h\nu$ na funkcję falową elektronu – na tym etapie nic oprócz intuicji nie uzasadnia takiego kroku. Mamy więc falę:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)}$$

odpowiadającą **swobodnym elektronom** o pędzie \vec{p} i energii E .

ZADANIE

Obliczyć, jakiego rzędu są odległości atomów w kryształach, na przykład w kryształach NaCl. Jony są tam rozmieszczone w siatce sześcienną i występują w jej narożach na przemian.

Jaka powinna być prędkość elektronów, aby długość fali płaskiej odpowiadająca strumieniowi elektronów była tego samego rzędu, co odległości atomów w kryształach?

Gęstość NaCl: $2,17 \text{ g / cm}^3$

Masy atomowe:

sodu: 23

chloru: 35

Masa elektronu wynosi $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Liczba Avogadro wynosi $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Rozwiązując zadanie dowiemy się, że elektrony, które tu opisujemy, są nie-relatywistyczne.

Przy okazji: intuicja podpowiada, że prędkość elektronów opisanych falą płaską powinna być równa **prędkości fazowej** tej fali. Prosty rachunek pokaże, że w tym miejscu intuicja nas zawodzi.

2

RÓWNANIE SCHRÖDINGERA

Cząstka swobodna nie jest ciekawym obiektem fizycznym. Chcielibyśmy umieć wypisywać funkcje falowe podobne do tej opisanej w poprzednim rozdziale, ale odpowiadające elektronom innym, niż swobodne, np. "krążącym po orbitach" w atomie (konieczność użycia cudzysłowu stanie się jasna niżej). Oczekujemy, że narzędzie służące do obliczania takich funkcji będzie miało postać równania, którego kształt będzie zależał od warunków fizycznych, w których cząstka opisana poszukiwaną funkcją falową ma przebywać, czyli od zadanego pola sił.

Wcześniejsza dyskusja pozwoliła się zorientować, że funkcja falowa jest ważnym pojęciem – eksperyment z rozpraszaniem elektronów sugeruje, że to nie cząstki, ale kryjąca się za nimi „w cieniu” funkcja falowa jest tym obiektem, który podlega dynamice, a cząstkom pozostaje tylko być tej funkcji posłusznymi. Spodziewamy się więc, że równanie, które ma odpowiadać za dynamikę funkcji falowej, i którego właśnie szukamy, powinno być formułą tej rangi, co zasady dynamiki Newtona w mechanice klasycznej.

Dysponujemy na razie tylko jednym szczególnym rozwiązaniem tego (nieznanego na razie) równania i to na dodatek tej jego najprostszej wersji, która odpowiada przypadkowi **cząstki swobodnej**.

Jak zwykle, kiedy ze szczegółu próbujemy odtworzyć całość, jest wiele możliwości. Moglibyśmy na przykład napisać zwykłe **równanie falowe**:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0,$$

spełniane wszak przez funkcję $\Psi(\vec{x}, t) = \Psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)}$, gdzie $v = \frac{\omega}{|\vec{k}|}$ jest – jak

wiemy – prędkością fazową fali. Równanie takie zasługuje na miano równania podstawowego wtedy, gdy opisuje ruch fal w danym ośrodku. Prędkość propagacji fal jest wtedy ustalona, związana z własnościami ośrodka i wbudowana na stałe do równania. Jak się jednak przekonaliśmy, w naszym przypadku jest inaczej: nie ma żadnego nośnika fali (żadnego ośrodka) a prędkość fali zależy od prędkości elektronu (por. z uwagą na końcu ostatniego zadania), czyli nie wynika z jakichś ustalonych warunków zewnętrznych. Wniosek: równanie falowe nie nadaje się na fundamentalne równanie wyznaczające dynamikę funkcji falowej nierelatywistycznego elektronu.¹

¹Ciągle mówimy o elektronach. Jest to uwarunkowane historycznie. Mechanika kwantowa powstała bowiem dla opisu zachowania się elektronów w atomach. W

Należy więc szukać dalej. Musimy napisać równanie, które będzie uniwersalne, ważne dla wszelkich elektronów swobodnych, niezależnie od ich pędu. Może to być równanie będące zapisem uniwersalnego związku między pędem i energią nierelatywistycznej cząstki swobodnej $\frac{\vec{p}^2}{2m} = E$. Równanie to łatwo napisać

$$\frac{1}{2m}(-i\hbar)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t),$$

czyli

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

Ostatni wzór jest właśnie szukanim równaniem. Jest to zupełnie fundamentalne dla mechaniki kwantowej **równanie Schrödingera** (tu mamy oczywiście jego wersję obowiązującą dla cząstek swobodnych).

Warto zwrócić uwagę na widoczny tu związek między składowymi pędu i odpowiednimi operatorami działającymi na funkcję falową (**operatorami pędu**):

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar(\partial_x, \partial_y, \partial_z) \equiv -i\hbar\vec{\nabla}.$$

Związek ten jest nieprzypadkowy: w mechanice kwantowej – jak się okaże – **wielkościom fizycznym** odpowiadają **operatory**, a zauważona wyżej pierwsza z tych relacji (jak i wszystkie inne, które poznamy dalej) jest uniwersalna, czyli nie ogranicza się do przypadku cząstki swobodnej. Do naszej kolekcji operatorów, którą właśnie zaczęliśmy gromadzić, możemy jeszcze dołączyć **operator energii kinetycznej**, którego użyliśmy przed chwilą:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

Intuicja podpowiada w tym miejscu podobne przyporządkowanie dla energii: $E \rightarrow i\hbar\partial_t$. Jednak w tradycyjnym podejściu do mechaniki kwantowej status czasu jest inny, niż status zmiennych przestrzennych: położenie jest wielkością fizyczną (ma swój operator, a jakże), podczas gdy czas jest tylko parametrem ewolu-

rzeczywistości jednak nierelatywistyczna mechanika kwantowa opisuje dynamikę funkcji falowych wszelkich cząstek stabilnych (tj. nie rozpadających się na inne cząstki).

cji. Jest to przyczyna, dla której nazywanie operacji $i\hbar\partial_t$ operatorem energii jest niewłaściwe. Do zagadnienia ewolucji czasowej wrócimy w dalszej części wykładu.

Zwróćmy uwagę na to, że równanie Schrödingera (podobnie, jak równanie falowe) jest jednorodne, co ma skutek taki, że nie wyznacza ono **amplitudy** funkcji falowej Ψ oraz – co ważniejsze – suma różnych rozwiązań tego równania też jest jego rozwiązaniem: **superpozycja** kilku "fal"

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_i c_i \Psi_i(\vec{x}, t),$$

z których każda spełnia równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(\vec{x}, t) \quad \forall i,$$

też jest rozwiązaniem równania Schrödingera, co można łatwo pokazać korzystając z liniowości operatorów występujących w równaniu.

Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej odgadliśmy jako zapis związku między pędem i energią odniesiony do funkcji falowej. Daje to wskazówkę, jak postąpić w przypadku, gdy cząstka nie jest swobodna, tylko porusza się w polu sił o potencjale $V(\vec{x})$. Związek między pędem i energią ma wtedy znaną postać $\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) = E$, a więc spróbujmy tak:

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

Jest to ogólna postać **równania Schrödingera**. Jego rozwiązaniami są funkcje falowe odpowiadające nierelatywistycznym cząstkom przebywającym w polu sił opisanym potencjałem $V(\vec{x})$.

Od fal de Broglie'a do równania Schrödingera doszliśmy w ciągu kilku godzin wykładu. W rzeczywistości droga do tego równania była bardziej pokrętna od tej, którą zaprezentowaliśmy i zajęła fizykom wiele lat. Powiększanie naszej wiedzy (w dziedzinie, która nas tu interesuje) odbywa się w zasadzie "z opaską na oczach" i śledzenie kolejnych etapów tej pracy jest być może pasjonujące dla historyka nauki ale niekoniecznie ciekawe dla kogoś, kto dziś chce się dowiedzieć, na jakich zasadach funkcjonuje Przyroda. Z tego właśnie powodu opowiedzieliśmy tu nieco zmyśloną historię sformułowania równania Schrödingera, która mogłaby jednak właśnie tak wyglądać, gdyby jego odkrywcy mieli nieco więcej szczęścia.

Równanie Schrödingera prawidłowo opisuje ruch cząstki w polu zewnętrznym, na przykład ruch elektronu w polu jądra atomowego a dokładniej – prawidłowo przewiduje kształt funkcji falowej. W mechanice kwantowej musimy się bowiem pożegnać z wizerunkiem cząstki podążającej wzdłuż trajektorii, który to

ruch wyliczamy z zasad dynamiki: tego w mechanice kwantowej nie ma – potrafimy tylko wyliczyć funkcję falową, której moduł rządzi przestrzennym rozkładem prawdopodobieństwa (znalezienia cząstki).

W równaniu Schrödingera (i w innych pokrewnych równaniach, które poznamy później) ukryta jest jeszcze jedna niesłychanie ważna informacja o mikroświecie: okaże się mianowicie, że z samej konstrukcji tego świata wyniknie, iż wielkości fizyczne na ogół nie mogą przyjmować dowolnych wartości, jak to jest w świecie makroskopowym. Dozwolone są tylko pewne wartości, inne są nie-dozwolone (niemożliwe do zrealizowania w układach fizycznych). Na przykład równanie Schrödingera wypowiada się na temat dopuszczalnych wartości energii, jakie układ może posiadać. Poniżej rozwiążemy równanie Schrödingera dla kilku potencjałów $V(\vec{x})$ i pokażemy, w jaki sposób równanie wymusza wybór określonych wartości energii (w żargonie: widma energii).

Zanim jednak zajmiemy się konkretnymi polami sił, wykonamy kilka uniwersalnych kroków w kierunku rozwiązania równania Schrödingera, stosowanych dla każdego potencjału $V(\vec{x})$.

Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym cząstkowym dla funkcji czterech zmiennych $\Psi(\vec{x}, t)$. Nie znając kształtu potencjału $V(\vec{x})$, nie możemy podać jego rozwiązania – możemy jednak już teraz powiedzieć coś na temat zależności rozwiązań $\Psi(\vec{x}, t)$ od czasu. Udaje się to zrobić wtedy, gdy potencjał V nie zależy od czasu, co wyżej założyliśmy pisząc $V(\vec{x})$ a nie $V(\vec{x}, t)$. Okazuje się mianowicie, że w takiej sytuacji równanie Schrödingera "nie protestuje", jeżeli zaproponujemy rozwiązanie $\Psi(\vec{x}, t)$ w postaci

$$\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})\phi(t).$$

Spróbujmy bowiem podstawić:

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

Po banalnym przekształceniu mamy

$$\frac{1}{\psi(\vec{x})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t).$$

Przypomnijmy, że wyrażenie $\psi(\vec{x})\phi(t)$ jest kandydatem na rozwiązanie równania. Oznacza to, że po jego podstawieniu do tego równania powinniśmy otrzymać tożsamość, czyli formułę prawdziwą dla każdego \vec{x} i każdego t . Zauważmy, że dzięki niezależności potencjału od czasu, obydwie strony powyższego

wzoru zależą od innych zmiennych. Jeżeli więc ma to być tożsamość, to obydwie strony muszą być stałe (lewa niezależna od \vec{x} , prawa niezależna od t .) Łatwo to zrozumieć ustalając – na przykład – wartość zmiennej t . Prawa strona jest wtedy pewną liczbą E . Możemy teraz dowolnie zmieniać wektor \vec{x} : lewa strona musi być ciągle równa E . Do podobnego wniosku dla strony prawej dojdziemy ustalając \vec{x} .

Cała operacja zakończy się więc powodzeniem, jeżeli zdołamy rozwiązać dwa równania

$$\frac{1}{\psi(\vec{x})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E \quad \text{oraz} \quad \frac{1}{\phi(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E,$$

czyli

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}) \quad \text{oraz} \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t) = E \phi(t).$$

Drugie z tych równań możemy rozwiązać od razu: $\phi(t) = \phi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$, gdzie ϕ_0 jest dowolną stałą zespoloną. Pierwsze równanie staje się określone i może być rozwiązane dopiero po wybraniu potencjału $V(\vec{x})$. Nosi ono nazwę **równania Schrödingera niezależnego od czasu**.

Przedstawioną tu procedurę, tzw. **separację zmiennych** (tu: zmiennej czasowej od zmiennych przestrzennych), spotkamy jeszcze w dalszej części wykładu.

Równanie przestrzenne ma postać **równania własnego**: operator liniowy $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x})$ (**operator energii**) działa na obiekt $\psi(\vec{x})$ (**funkcję własną operatora energii**), co ma być równoważne pomnożeniu tego obiektu przez liczbę E (**wartość własną energii**). Z podobnymi zagadnieniami spotkaliśmy się już na zajęciach z algebry. Obiektami były tam wektory, na które działały operatory liniowe. Pokrewieństwo między tamtymi zagadnieniami a równaniem własnym operatora działającego na funkcję okaże się głębsze, niż na to w tej chwili wygląda: cała mechanika kwantowa pełna jest równań własnych a funkcji $\psi(\vec{x})$ przypiszemy w przyszłości wektor. (Równanie czasowe też jest w zasadzie równaniem własnym operacji $i\hbar \partial_t$, jednak z powodów, które już częściowo omawialiśmy, nie będziemy tego podkreślać. Teraz jest trochę za wcześnie na to, aby przyczyna tej "dyskryminacji" mogła być przystępnie wyjaśniona.)

O inne przykłady równania własnego otarliśmy się już, gdy mówiliśmy o operatorze pędu i fali płaskiej. Funkcjami własnymi trójki operatorów odpowiadających składowym pędu $-i\hbar \vec{\nabla}$ są fale płaskie:

$$-i\hbar\vec{\nabla}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} = \vec{p}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}$$

(mamy tu oczywiście trzy równania, dla każdej składowej osobne).

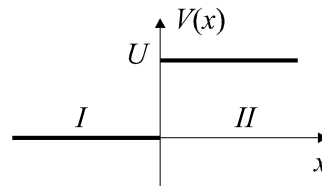
Podobnie jest dla wszystkich innych wielkości fizycznych: w formalizmie mechaniki kwantowej odpowiadają im operatory liniowe (o pewnych dodatkowych własnościach, o których będzie jeszcze mowa) a funkcje falowe, będące funkcjami własnymi tych operatorów do określonych wartości własnych, służą do opisu stanów fizycznych, w których wspomniane wyżej wielkości fizyczne mają określone wartości (w sensie wyników pomiaru tych wielkości fizycznych) równe tym wartościom własnym. To nieco przydługie zdanie jest bardzo ważne – w dalszym ciągu wykładu znajdziemy wiele przykładów, które tę regułę zilustrują, a także dowiemy się, na jakiej zasadzie wielkość fizyczna może *n i e m i e ć* określonej wartości w stanie fizycznym (takiej sytuacji w fizyce klasycznej nie spotykamy).²

Wróćmy do rozwiązywania równania Schrödingera. Zaczniemy od najprostszych przykładów.

PRZYKŁAD 1

Zredukujmy świat do jednego wymiaru przestrzennego. W tym świecie na cząstkę niech działa pole sił o potencjale opisanym funkcją

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \leq 0, \\ U & \text{dla } x > 0, \text{ gdzie } U > 0. \end{cases}$$



Jaki jest kształt tego pola sił³?

Założmy, że na osi \$x\$, gdzieś daleko w kierunku ujemnym tej osi, umieszczono generator cząstek produkujący cząstki lecące w kierunku dodatnim osi \$x\$. Jakie rozwiązanie odpowiedniego równania Schrödingera zostanie zrealizowane w tych warunkach?

Pole sił jest osobliwe: cząstka jest swobodna wszędzie, za wyjątkiem punktu \$x = 0\$, gdzie działa skierowana w lewo nieskończenie wielka siła, tak, aby praca przy przeniesieniu cząstki przez ten punkt wynosiła \$U\$ lub \$-U\$. Wybrany przez

²Przyjęliśmy metodę wykładu daleką od systematyczności. Dowiadujemy się o szczegółach a zmierzamy do syntezy – wydaje się, że taki sposób poznawania rzeczywistości daje więcej satysfakcji, niż uczenie się ogólnych, abstrakcyjnych reguł, z których dopiero wyprowadzamy wnioski dotyczące szczegółów.

³W tym i następnych przykładach przywołamy potencjały opisane funkcjami osobliwymi (np. nieciągłymi). Wbrew oczekiwaniom pozwala to jednak na łatwe rozwiązywanie odpowiedniego równania różniczkowego – dlatego od takich właśnie przykładów zaczynamy.

nas model nosi nazwę prostokątnego **progu potencjału** i można go na przykład kojarzyć z opisem warunków panujących przy pokonywaniu przez cząstkę granicy dwóch różnych ośrodków (praca wyjścia).

Z uwagi na osobliwość funkcji potencjału, podzielimy oś x na dwie części i dla każdej z nich wypiszemy równanie Schrödingera. (Oczywiście w bardziej realistycznym przykładzie należałoby rozważyć potencjał opisany funkcją ciągłą. Nie byłoby wówczas podstaw do dzielenia osi x na fragmenty i należałoby rozwiązać odpowiednie równanie różniczkowe obowiązujące na całej osi x).

Dla współrzędnych ujemnych mamy więc równanie

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

dla współrzędnych dodatnich zaś

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

Rozwiążemy najpierw obydwa równania niezależnie od siebie (w odpowiednich obszarach) a na końcu staniemy przed zadaniem "**zszycia**" tych rozwiązań w punkcie $x = 0$ tak, aby złożone z dwóch części rozwiązanie mogło służyć do opisu cząstek przechodzących z jednego obszaru do drugiego.

Ogólne rozwiązanie równania w obszarze pierwszym ma postać:

$$\psi_I(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx}, \quad \text{gdzie} \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE},$$

co można traktować jako superpozycję fal "płaskich" biegnących w przeciwnych kierunkach (nasze rozwiązanie jest ogólne i na razie nie uwzględnia takich uwag, jak obecność źródła cząstek gdzieś daleko na ujemnej półosi x a także nie widzi bariery ograniczającej tę półoś od strony prawej).

W obszarze drugim otrzymamy

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{ik'x} + B_{II} e^{-ik'x}, \quad \text{gdzie} \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U)}.$$

Występujące w tych rozwiązaniach amplitudy są na razie dowolne.

Na tym etapie orientujemy się, że istotne znaczenie ma wartość energii E . Rozważmy wszystkie możliwości.

1. Energia ujemna.

Zauważmy na marginesie, że energia ujemna nie mogłaby tu być zrealizowana, gdybyśmy stosowali opis klasyczny. W podejściu kwantowym przypadek

ten również jest wykluczony, co na razie przyjmiemy na wiarę i wrócimy do tego pod koniec rozwiązania.

2. Energia dodatnia. Tu trzeba – jak się okaże – rozważyć dwa przypadki:

- a. $E < U$,
- b. $E > U$.

W przypadku "a" (przy którym zatrzymamy się teraz na dłużej) mamy

$$\psi_{II}(x) = A_{II}e^{-\kappa x} + B_{II}e^{\kappa x}, \quad \text{gdzie} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)},$$

czyli tak, jak gdyby pęd k' cząstki na prawo od progu był urojony. Zauważmy, że w opisie klasycznym w przypadku "a" cząstka nie mogłaby w ogóle wejść do obszaru II, bo miałaby za małą energię i nie pokonałaby progu w punkcie $x = 0$. W opisie kwantowym funkcja ψ_{II} jest różna od zera, chociaż jej wyżej przyjęta postać wymaga jeszcze pewnych zabiegów. Składnik proporcjonalny do amplitudy A_{II} jest funkcją malejącą ze wzrostem zmiennej x i to malejącą tym szybciej, im bardziej wysokość progu U góruje nad wartością energii całkowitej E , czyli w im większym stopniu obszar drugi jest niedostępny klasycznie. Drugi składnik rośnie jednak nieograniczenie ze wzrostem x i musi być odrzucony przez położenie $B_{II} = 0$. Pokusa, aby położyć także $A_{II} = 0$ i w ten sposób odtworzyć zgodną z intuicją sytuację, w której cząstkom zabrania się wejścia do obszaru drugiego, nie może być zaspokojona, o czym się zaraz przekonamy.

Mamy więc w obszarze drugim:

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

i stoimy przed zadaniem połączenia obydwu rozwiązań w punkcie $x = 0$. W tym celu zażądamy, aby w punkcie $x = 0$ poszukiwane rozwiązanie było ciągłe i miało ciągłą pierwszą pochodną. Zamiast szukać argumentów uzasadniających to żądanie najlepiej byłoby przywołać opisany jakąś analityczną funkcją potencjał o kształcie zbliżonym do rozważanego i sterowanym parametrem w taki sposób, aby w granicy, dla pewnej wartości tego parametru, przechodził w potencjał "prostokątny". Dla takiego analitycznego potencjału należałoby rozwiązać równanie Schrödingera (już bez sztucznego dzielenia osi x na obszary) a następnie podglądać, jak zachowują się rozwiązania w punkcie $x = 0$, gdy wspomniany wyżej parametr zmierza do granicznej wartości. Rozważyliśmy co prawda potencjał nieciągły właśnie po to, aby uniknąć kłopotów z rozwiązywaniem równania różniczkowego, ale dyskutując problem ciągłości rozwiązań musimy na chwilę odwołać się do wygładzonej funkcji $V(x)$. Równanie różniczkowe zawiera drugą pochodną funkcji falowej. Z równania wynika, że pochodna ta powinna być wszędzie, a w szczególności w punkcie

$x = 0$, skończona, bo inne składniki równania są tam skończone⁴. Oznacza to, że pierwsza pochodna powinna być w tym punkcie ciągła. Z kolei argument za ciągłością samej funkcji falowej jest następujący: pierwsza pochodna – jak już wcześniej napisaliśmy – wiąże się w mechanice kwantowej z pędem. W opisywanym układzie fizycznym pęd nieskończony nie ma powodu wystąpić, czyli oczekujemy, że funkcja falowa będzie ciągła.

Mamy więc:

$$\begin{aligned}\psi_I(0) &= A_I + B_I = A_{II} = \psi_{II}(0) \\ \psi_I'(0) &= ik(A_I - B_I) = -\kappa A_{II} = \psi_{II}'(0).\end{aligned}$$

Otrzymaliśmy układ dwóch równań liniowych jednorodnych na trzy nieznanne zespolone amplitudy. Zanim przystąpimy do jego rozwiązywania zauważmy, że amplituda A_I jest odpowiedzialna za falę wybiegającą z generatora cząstek i dlatego jej wielkość nie może być wyznaczona przez równanie Schrödingera. Status tej amplitudy jest więc inny, niż pozostałych zmiennych, co zaznaczymy pisząc A zamiast A_I .

Wypisany wyżej układ równań przechodzi w ten sposób w układ równań niejednorodnych na dwie już tylko niewiadome amplitudy B_I i A_{II} :

$$\begin{aligned}B_I - A_{II} &= -A, \\ B_I + i\frac{\kappa}{k}A_{II} &= A,\end{aligned}$$

którego rozwiązanie jest następujące:

$$B_I = A \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \quad A_{II} = A \frac{2k}{k + i\kappa}.$$

W obszarze pierwszym mamy więc nałożone na siebie (czyli interferujące) dwie fale: jedną biegnącą od generatora w kierunku progu, drugą odbitą od progu i zmierzającą w przeciwnym kierunku. W obszarze drugim rozwiązanie nie przypomina fali: jest to funkcja szybko malejąca, gdy posuwamy się "w głąb" progu. Efekt, któremu ta funkcja odpowiada, jest czysto kwantowy: fizyka klasyczna zabrania cząstkom o energii takiej, jaką tu rozważamy, przechodzenia do obszaru drugiego; mechanika kwantowa dopuszcza taką możliwość – cząstka może wyłamać się z prawa zachowania energii biorąc energię jak gdyby "na kredyt", przy

⁴ W punkcie $x = 0$ druga pochodna jest nieokreślona (bo potencjał zmienia się w tym punkcie skokowo) więc nie wiadomo, czy jest ona tam skończona. Aby się o tym upewnić wystarczy jednak odwołać się do opisanego wyżej przejścia granicznego, które zagwarantuje, że potencjał w punkcie $x = 0$ będzie określony i — co ważniejsze — skończony.

czym im większy byłby ten "kredyt", tym mniejsze prawdopodobieństwo takiego zdarzenia (jak to widać?).

W naszym rozwiązaniu tkwi jeszcze jedna cecha specyficzna dla mechaniki kwantowej. Okazuje się (łatwo to sprawdzić), że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w obszarze pierwszym zależy od położenia! Jest to całkowicie sprzeczne z intuicyjną wizją strumienia cząstek płynącego w kierunku progu i strumienia cząstek odbitych zmierzających w stronę przeciwną. Intuicja jest tu dodatkowo wspierana faktem, że amplitudy fal biegnących w prawo i w lewo są jednakowe ($|B_I| = |A|$), co nie dziwi, jeśli się myśli klasycznie: prawdopodobieństwo spotkania cząstki w obszarze drugim jest stałe w czasie i wobec tego strumień cząstek padających na próg powinien być taki sam, jak strumień cząstek odbitych. Rzeczywistość kwantowa jest jednak zupełnie inna: obydwie fale interferują ze sobą w taki sposób, że są takie punkty w obszarze pierwszym, gdzie w ogóle nie spotkamy cząstek!

ZADANIE

Znaleźć te punkty.

ZADANIE

Jakie konsekwencje pociągałoby założenie, że funkcja falowa wynosi zero w drugim obszarze?

ZADANIE

Rozważyć samodzielnie przypadek "b", to znaczy sytuację, w której cząstka opisywana klasycznie może wejść do obszaru drugiego. Znaleźć funkcję falową.

Ile jest amplitud do wyliczenia? Co zrobić z amplitudą fali płaskiej poruszającej się w lewo w obszarze drugim (por. z amplitudą B_{III} z przykładu drugiego)?

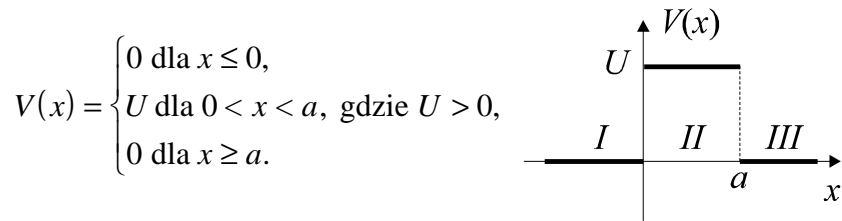
Wróćmy teraz do przypadku energii ujemnej i rozwiążmy następujące zadanie:

ZADANIE

Sprawdzić, że założenie ujemnej energii uniemożliwia znalezienie zadowalającego rozwiązania omawianego równania Schrödingera.

PRZYKŁAD 2

Rozwiążemy podobne zadanie dla następującego potencjału (tzw. **bariery potencjału**):



Energię ujemną wykluczamy z tych samych powodów, co w poprzednim przykładzie.

Dla energii dodatnich znowu trzeba rozważyć dwa przypadki:

- a. $E < U$,
- b. $E > U$.

Zacniemy od przypadku "a". Postępując podobnie, jak poprzednio, wypisujemy rozwiązania dla wszystkich trzech obszarów:

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A e^{ikx} + B_I e^{-ikx}, & \text{gdzie } k &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \\ \psi_{II}(x) &= A_{II} e^{-\kappa x} + B_{II} e^{\kappa x}, & \text{gdzie } \kappa &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}, \\ \psi_{III}(x) &= A_{III} e^{ikx} + B_{III} e^{-ikx}. \end{aligned}$$

Zanim zszyjemy te rozwiązania w punktach $x = 0$ i $x = a$ zauważmy, że nie mamy teraz podstaw do napisania $B_{II} = 0$ (dlaczego?). Za to w obszarze trzecim nie będzie fali $B_{III} e^{-ikx}$. Wynika to z tego, że w obszarze tym spotkamy tylko to, co przejdzie przez barierę – nie będzie więc tam cząstek poruszających się w kierunku malejącej współrzędnej x . Rozwiązanie w obszarze trzecim ma więc postać

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{ikx}.$$

Warunki szycia na granicach obszarów narzucają równania:

$$\begin{aligned} A + B_I &= A_{II} + B_{II}, \\ ik(A - B_I) &= \kappa(B_{II} - A_{II}), \\ A_{II} e^{-\kappa a} + B_{II} e^{\kappa a} &= A_{III} e^{ika}, \\ \kappa(B_{II} e^{\kappa a} - A_{II} e^{-\kappa a}) &= ik A_{III} e^{ika}. \end{aligned}$$

Traktując amplitudę fali padającej jako zadaną, otrzymujemy niejednorodny układ czterech równań na cztery niewiadome B_I , A_{II} , B_{II} i A_{III} . Rozwiązanie tego układu jest następujące:

$$B_I = -A \frac{\left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$A_{II} = A \frac{e^{\kappa a} \left(-i - \frac{k}{\kappa}\right)}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$B_{II} = A \frac{e^{-\kappa a} \left(-i + \frac{k}{\kappa}\right)}{\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a},$$

$$A_{III} = -A \frac{2i}{e^{ika} \left[\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right) \sinh \kappa a - 2i \cosh \kappa a \right]}.$$

ZADANIE

Pokazać, że

1. Moduł funkcji falowej w obszarze drugim maleje ze wzrostem zmiennej x (pomimo tego, że $B_{II} \neq 0$).

2. Zachodzi związek:

$$|B_I|^2 + |A_{III}|^2 = |A|^2.$$

Jest to konsekwencja tzw. równania ciągłości, które poznamy w jednym z następnych rozdziałów. Wynik ten możemy jednak już teraz zinterpretować następująco: strumień cząstek nadlatujących z generatora rozdziela się na strumień

cząstek odbitych od bariery i przechodzących przez barierę. Bilans musi się zgadzać.

3. W przypadku, gdy $U \rightarrow \infty$, amplitudy poszczególnych składników rozwiązania zachowują się następująco:

$$|B_I| \rightarrow |A|, \quad A_{II} \rightarrow 0, \quad B_{II} \rightarrow 0, \quad A_{III} \rightarrow 0.$$

Sprawdzić to i zinterpretować ten wynik.

Przypadek $E > U$ prowadzi do rozwiązania oscylującego we wszystkich trzech przedziałach. (Dlaczego fala w obszarze drugim jest w tym przypadku dłuższa od fal w obszarach pierwszym i trzecim?)

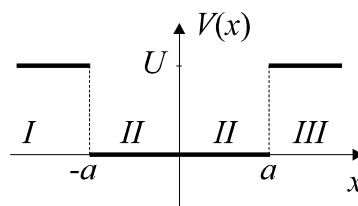
W obydwu powyższych przykładach wystąpiły cząstki nadlatujące z "nieskończoności" i odlatujące do nieskończoności. Rozważymy teraz przykład stanu związanego, tj. takiego, w którym cząstka, będąc pod wpływem sił wciągających ją do pewnego obszaru, będzie pozostawać w tym obszarze. Trójwymiarowym przykładem takiej sytuacji fizycznej jest elektron uwięziony w polu jądra atomowego. Nasz przykład będzie jednowymiarowy: pewien odcinek osi x ograniczymy z dwóch stron progami potencjału.

PRZYKŁAD 3

W jednowymiarowym świecie cząstka porusza się w polu sił opisanym potencjałem

$$V(x) = \begin{cases} U & \text{dla } x < -a \text{ i dla } x > a, \text{ gdzie } U > 0, a > 0 \\ 0 & \text{dla } -a < x < a \end{cases}$$

(tzw. **studnia potencjału**). Podobnie, jak w poprzednich przykładach, równanie Schrödingera odrzuca energie ujemne (sprawdzić!). Energie dodatnie znowu podzielimy na przypadki $E < U$ oraz $E > U$. Drugi przypadek nie będzie nas na razie interesował – jest on bardzo podobny do tych rozważanych wcześniej i odpowiada cząstkom nadlatującym z nieskończoności i rozpraszającym się na studni potencjału podobnie, jak wyżej rozpraszają się na barierze.



Przypadek $E < U$ stwarza jednak zupełnie nową sytuację. Nie ma już teraz cząstek nadbiegających z jakiegoś generatora. Mamy cząstkę uwięzioną w studni potencjału (jamie potencjału). Klasyczne podejście do tego układu mechanicznego przewiduje oczywiście, że cząstka będzie odbijać się sprężysto w punktach $-a$

oraz $+a$, czyli zaopatrzona w dowolną energię mniejszą od U , będzie oscylować (nie harmonicznie!) między tymi punktami. Podejście kwantowe radykalnie zmienia ten obraz. Wzorując się na poprzednich przykładach możemy bowiem napisać rozwiązanie odpowiedniego równania różniczkowego w postaci:

$$\psi_I(x) = A_I e^{-\kappa x} + B_I e^{\kappa x}, \quad \text{gdzie } \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)},$$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} \cos kx + B_{II} \sin kx, \quad \text{gdzie } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE},$$

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{-\kappa x} + B_{III} e^{\kappa x}.$$

(W obszarze drugim przyjęliśmy nieco inny zapis, niż przedtem, ale łatwo pokazać, że jest on równoważny formule poprzednio używanej pod warunkiem odpowiedniego przededefiniowania amplitud.)

Z przyczyn, które już znamy, kładziemy $A_I = B_{III} = 0$, zaś warunki szycia dostarczają następujących równań dla pozostałych amplitud:

$$\begin{aligned} B_I e^{-\kappa a} &= A_{II} \cos ka - B_{II} \sin ka, \\ \kappa B_I e^{-\kappa a} &= k(A_{II} \sin ka + B_{II} \cos ka), \\ A_{III} e^{-\kappa a} &= A_{II} \cos ka + B_{II} \sin ka, \\ \kappa A_{III} e^{-\kappa a} &= k(A_{II} \sin ka - B_{II} \cos ka). \end{aligned}$$

Otrzymaliśmy tym razem jednorodny układ równań, co — jak się zaraz okaże — ma istotne konsekwencje fizyczne. Jeżeli bowiem szukamy rozwiązań różnych od zera, to musimy zadbać o spełnienie warunku znikania wyznacznika podstawowego tego układu (warto obliczyć):

$$e^{-2\kappa a} \left[(\kappa^2 - k^2) \sin 2ka + 2\kappa k \cos 2ka \right] = 0,$$

czyli

$$\kappa^2 - k^2 + 2\kappa k \operatorname{ctg} 2ka = 0.$$

Zauważmy, że jedynym wolnym parametrem w tym równaniu jest energia E . Jest to więc równanie, które dopuszcza tylko pewne wartości energii jako zadowalające fizycznie; dla innych wartości równanie Schrödingera nie będzie miało niezerowych rozwiązań!

Traktując powyższy warunek jako równanie kwadratowe, stwierdzimy, że będzie ono spełnione, gdy $\kappa = k \operatorname{tg}(ka)$ lub gdy $\kappa = -k \operatorname{ctg}(ka)$. Wartości ener-

gii E , brane z przedziału $0 < E < U$, spełniające którekolwiek z tych równań, są jedynymi dopuszczalnymi wartościami energii z tego przedziału.

Przypomnijmy równanie, które tu rozwiązujemy, i w którym figuruje liczba E :

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

Podobnie, jak w przykładzie pierwszym, dowodzi się, że równanie to nie ma rozwiązań dla $E < 0$ i może mieć rozwiązania (jeszcze ich nie wypisaliśmy) dla niektórych wartości E z przedziału $0 < E < U$. Przypadkiem $E > U$ zajmiemy się niżej. Zauważmy, że powyższe równanie jest równaniem własnym operatora energii a dopuszczalne wartości energii to komplet jego wartości własnych.

Wróćmy do rachunków. Powyższe dwa trygonometryczne równania na wartości energii rozwiązuje się numerycznie albo graficznie. Opis rozwiązania graficznego znaleźć można w zbiorze zadań Flügge i Marschall'a p.t. "Metody rachunkowe teorii kwantów" (zadanie 4). Wynika z niego, że istnieje zawsze co najmniej jedna dopuszczalna wartość energii a liczba tych dopuszczalnych wartości wzrasta wraz ze wzrostem "głębokości" studni U i jej długości a .

Pozostaje nam znaleźć rozwiązania równania Schrödingera dla dopuszczalnych wartości energii. Jeżeli energia jest tak dobrana, że wyznacznik podstawowy układu równań znika, to otrzymamy niezerowe rozwiązania w postaci

$$A_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{k} (k \cos ka + \kappa \sin ka),$$

$$B_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{k} (\kappa \cos ka - k \sin ka),$$

$$A_{III} = B_I \left(\cos 2ka + \frac{\kappa}{k} \sin 2ka \right),$$

co przy spełnieniu warunku $\kappa = k \operatorname{tg}(ka)$ prowadzi do

$$A_{II} = B_I \frac{e^{-\kappa a}}{\cos ka},$$

$$B_{II} = 0,$$

$$A_{III} = B_I,$$

a w przypadku, gdy spełniony jest warunek $\kappa = -k \operatorname{ctg}(ka)$ daje

$$A_{II} = 0,$$

$$B_{II} = -B_I \frac{e^{-\kappa a}}{\sin ka},$$

$$A_{III} = -B_I.$$

Wyliczone amplitudy prowadzą – odpowiednio – do następujących funkcji falowych:

$$\begin{aligned} \text{w pierwszym przypadku} \quad \psi_I(x) &= B_I e^{\kappa x}, \\ \psi_{II}(x) &= B_I \frac{e^{-\kappa a}}{\cos ka} \cos kx, \\ \psi_{III}(x) &= B_I e^{-\kappa x}, \\ \\ \text{w drugim przypadku} \quad \psi_I(x) &= B_I e^{\kappa x}, \\ \psi_{II}(x) &= -B_I \frac{e^{-\kappa a}}{\sin ka} \sin kx, \\ \psi_{III}(x) &= -B_I e^{-\kappa x}. \end{aligned}$$

Otrzymane rozwiązania są zależne od jednej stałej (w naszym zapisie – od B_I), przy czym wybór tej właśnie amplitudy do roli stałej normalizującej całe rozwiązanie jest przypadkowy. Dobierając odpowiednio stałą B_I możemy uzyskać dowolną wartość całkowitego prawdopodobieństwa znalezienia cząstki gdzie-

kolwiek na osi x : $\int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\psi}(x)\psi(x)dx$. Wypisana całka powinna więc wynosić 1.

Nadawanie stałej B_I odpowiedniej wartości nazywamy normalizacją a uzyskaną w ten sposób funkcję — unormowaną funkcją falową.

ZADANIE

Znaleźć moduł liczby B_I dla funkcji falowej opisującej jedną cząstkę.

Zauważmy, że mamy tu pierwszy przypadek funkcji falowej, dla której procedura **normalizacji** może być przeprowadzona. Takie funkcje falowe nazwiemy **funkcjami normowanymi**. Można pokazać, że normowalność funkcji falowej idzie zawsze w parze z **punktowym widmem energii** (a takie właśnie występuje w rozważanym tu przedziale energii $0 < E < U$) i z uwięzieniem cząstki. Jako ćwiczenie warto sprawdzić, że dla energii $E > U$ mamy **widmo ciągłe** (wszystkie energie $E > U$ są dopuszczalne fizycznie), funkcja falowa przestaje być normowalna, ponieważ odpowiednia całka jest nieskończona, a cząstka może odlecieć do

nieskończoności. Jaka byłaby wtedy funkcja falowa, gdybyśmy "na siłę" próbowali ją unormować do jedności?

ZADANIE

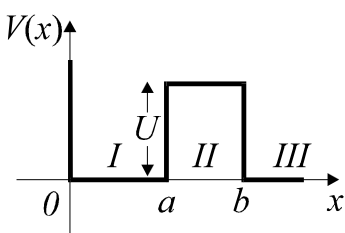
Rozważyć studnię z ostatniego przykładu dla przypadku $U = \infty$.

Wskazówka: Zauważmy, że progi potencjału stanowiące brzegi studni stają się tu całkowicie "nieprzemakalne" dla cząstek, czyli że w obszarach pierwszym i trzecim funkcja falowa wynosi zero a pierwsza pochodna jest nieciągła na brzegach studni.

Znaleźć wartości własne energii (tu da się to zrobić analitycznie). Sprawdzić, jak odległości poziomów energii zależą od szerokości studni.

ZADANIE

Rozwiązać równanie Schrödingera dla potencjału przedstawionego na wykresie (na lewo od punktu $x = 0$ potencjał jest nieskończony).



Godna polecenia jest bardzo pouczająca dyskusja tego zadania zawarta w zbiorze zadań z mechaniki kwantowej Flügge-Marschall'a (zadanie 11 – uwaga na błędy drukarskie we wzorze 7). Proponujemy rozwiązywać je w następującej konwencji:

$$\Psi_I = A \sin kx,$$

$$\Psi_{II} = B_1 e^{\kappa(x-a)} + B_2 e^{-\kappa(x-a)},$$

$$\Psi_{III} = C e^{ik(x-b)} + e^{-ik(x-b)},$$

ponieważ falą padającą jest tu fala przesuwająca się w lewo w obszarze III.

PRZYKŁAD 4

Jednowymiarowy **oscylator harmoniczny**.

Rozważmy potencjał oscylatora $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$. Odpowiednie równanie Schrödingera ma postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = E \psi(x).$$

Opierając się na poprzednich przykładach możemy przewidzieć, że widmo wartości własnych energii będzie w całości dodatnie i wyłącznie punktowe, bo dla wszystkich, nawet dla dowolnie dużych energii, cząstka jest tu uwięziona w studni potencjału. Zauważmy też, że jest to pierwszy przykład z potencjałem zadanym analityczną funkcją – nie będziemy więc dzielić osi x na obszary.

Na wstępie poddamy nasze równanie pewnym zabiegom, które uproszczą jego zapis: przejdziemy do współrzędnej bezwymiarowej $\xi = \alpha x$ (gdzie α jest na razie nieznaną stałą o wymiarze odwrotności metra) i ukryjemy liczne inne stałe obecne w równaniu. Skoro $\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{d\xi^2}$, to równanie Schrödingera przyjmie teraz postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{k}{2\alpha^2} \xi^2 \right] \psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = E \psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right),$$

czyli oznaczając $\psi\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) \equiv u(\xi)$

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \frac{mk}{\hbar^2 \alpha^4} \xi^2 u(\xi) = \frac{2mE}{\hbar^2 \alpha^2} u(\xi).$$

Stałą α wybieramy w postaci $\alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}$ (warto sprawdzić wymiar) i otrzymujemy

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 u(\xi) = \lambda u(\xi),$$

gdzie w bezwymiarowej stałej $\lambda = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}}$ ukryta jest wartość własna energii.

Dla wielkich wartości $|\xi|$ powyższe równanie przybiera postać

$$-\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 u(\xi) = 0 \quad \text{a jego rozwiązanie łatwo odgadnąć: } u(\xi) = e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}.$$

Rozwiązanie z plusem w wykładniku prowadziłyby do nienomowalnej funkcji falowej i należy je odrzucić. Dlatego poszukujemy dokładnego rozwiązania w postaci

$$u(\xi) = \xi^s H(\xi) e^{\frac{\xi^2}{2}},$$

gdzie $H(\xi)$ jest nieznanym wielomianem a s - nieznanym, nieujemnym (niekoniecznie całkowitym) wykładnikiem. Podstawiając do równania otrzymujemy

$$\left[\frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + (\lambda - 1) \right] [\xi^s H(\xi)] = 0.$$

Wielomian $H(\xi) = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + \dots$ (na tym etapie nie przesądzamy o tym, jakiego stopnia ma to być wielomian) podstawiamy do równania i korzystamy z tego, że równanie winno przejść w tożsamość:

$$\sum_{k=-2} a_{k+2} (k+s+2)(k+s+1) \xi^{k+s} - \sum_{k=0} a_k [2(k+s)+1-\lambda] \xi^{k+s} \equiv 0$$

Wynika stąd, że dla $k = 0, 1, 2, \dots$ zachodzi związek rekurencyjny

$$a_{k+2} = a_k \frac{2k+1-\lambda}{(k+2)(k+1)}$$

a także, że $a_0 s(s-1) = 0$ i $a_1 (s+1)s = 0$.

Zacznijmy analizę od tych ostatnich dwóch związków. Gdyby s nie było liczbą całkowitą, to dla ich spełnienia musiałoby zachodzić $a_0 = a_1 = 0$, co wraz z formułą rekurencyjną dawałoby od razu znikającą funkcję falową, czyli pustą studnię potencjału. Wartości parametru s , które pozwoliłyby na to, aby współczynniki a_0 i a_1 nie znikały równocześnie, są $s = -1$, $s = 0$ i $s = 1$. Przypadek $s = -1$ musimy odrzucić w z przyczyn fizycznych (funkcja falowa byłaby osobliwa w punkcie $x = 0$). Przypadek $s = 0$ zaraz rozważymy. Przypadek $s = 1$ nie doprowadzi do nowych rozwiązań, bo wyrażenie $\xi^s H(\xi) = \xi H(\xi)$ byłoby wielomianem, tak jak $H(\xi)$. Kładziemy więc $s = 0$.

Zauważmy, że powyższa formuła rekurencyjna pozwala wyliczyć osobno wszystkie współczynniki a_k o wskaźniku parzystym, jeżeli tylko znany jest współczynnik a_0 (a ten jest dowolny) i osobno wszystkie współczynniki "nieparzyste"

jeżeli znany jest a_1 (też dowolny). Na pozór – znaleźliśmy już rozwiązanie: wybieramy dowolnie a_0 i a_1 , reszty współczynników dostarczy wzór rekurencyjny. Okazuje się jednak, że uzyskane w ten sposób funkcje będą się bardzo "źle" zachowywać w nieskończoności (por. eksponenty rosnące nieograniczenie, które spotkaaliśmy w niektórych poprzednich przykładach).

Na razie nie wiemy, jak wysokiego stopnia winien być wielomian $H(\xi)$. Widać, że dla dużych wartości parametru k stosunek kolejnych parzystych lub kolejnych nieparzystych współczynników zachowuje się jak $\frac{a_{k+2}}{a_k} \approx \frac{2}{k}$. Matematycy dowodzą, że nieskończony szereg potęgowy o takich własnościach musi reprezentować funkcję zachowującą się w nieskończoności jak $\xi^n e^{\xi^2}$, gdzie n jest pewną skończoną liczbą naturalną. Takie zachowanie funkcji $H(\xi)$ byłoby nie do przyjęcia (nienormowalność funkcji falowej).

Z tej sytuacji jest jednak wyjście. Zauważmy, że licznik ułamkowego współczynnika we wzorze rekurencyjnym rośnie ze wzrostem k . Gdyby wartość tego współczynnika osiągała zero dla pewnej wartości k , to wszystkie następne współczynniki o tej samej "parzystości" byłyby równe zero. Gdyby na przykład dla $k = 5$ zachodziło $2k + 1 - \lambda = 0$, to automatycznie mielibyśmy $a_7 = a_9 = a_{11} = \dots = 0$. Równocześnie jednak mielibyśmy na pewno różne od zera wszystkie współczynniki "parzyste" (dlaczego?), jeżeli nie zadamy o to, aby je wszystkie wyzerować kładąc $a_0 = 0$. W omawianym przykładzie funkcja $H(\xi)$ będzie więc nieparzystym wielomianem stopnia piątego i jej asymptotyczne zachowanie będzie bez zarzutu (dlaczego?). Podobnie, gdy szereg urywa się na jakimś wyrazie parzystym, trzeba wyrazy nieparzyste wyzerować "ręcznie", kładąc $a_1 = 0$. Jeżeli wartość parametru λ jest taka, że nie urywa się żaden z ciągów (ani "parzysty" ani "nieparzysty"), to – zgodnie z tym, co było powiedziane wyżej – funkcja falowa ma niedopuszczalne zachowanie asymptotyczne i nie może odpowiadać żadnej sytuacji fizycznej. Jakie więc są te szczególne wartości λ ? Ze wzoru rekurencyjnego wynika, że powinno zachodzić $\lambda = 2n + 1$ dla jakiejś naturalnej wartości n . Sięgając do definicji parametru λ , przekonujemy się, że właśnie uzyskaliśmy warunek kwantujący energię:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

(ω_c jest częstością klasycznego oscylatora).

Odpowiadające tym wartościom energii funkcje falowe mają postać

$$\Psi_n(x) = N_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{(\alpha x)^2}{2}},$$

a wielomiany $H_n(\xi)$ spełniające równanie

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0$$

noszą nazwę **wielomianów Hermite'a**.

Dla energii innych, niż wymienione wyżej szczególne wartości, funkcja falowa zmierza do nieskończoności dla rosnących wartości $|x|$ i nie może odpowiadać obiektowi fizycznemu. Zauważmy, że nasze przewidywania co do charakteru widma oscylatora, znalazły potwierdzenie.

Warto zwrócić uwagę, że równanie Schrödingera nie przewiduje istnienia funkcji falowej odpowiadającej cząstce spoczywającej na środku studni potencjału: stan podstawowy (tak określa się w mechanice kwantowej stan o najniższej dopuszczalnej energii) odpowiada energii $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_c$ różnej od zera! Wiąże się to z tzw. zasadą nieoznaczoności, o której będzie mowa w dalszej części wykładu.

ZADANIE

Jak wynika z powyższych rozważań, funkcje falowe oscylatora $\psi_n(x)$ mogą być wybrane jako rzeczywiste. Dzięki temu można sporządzić ich wykresy. Proszę to zrobić dla pierwszych kilku poziomów energetycznych. Warto też wykreślić kwadraty tych funkcji, co da rozeznanie w rozkładzie gęstości prawdopodobieństwa, i porównać wynik z przewidywaniami klasycznego modelu mechanicznego. (Kto nie ma możliwości pracy na komputerze, niech naszkicuje wykresy pierwszych kilku funkcji. Rysunki do porównania można znaleźć w podręczniku Schiffa⁵.)

Powyższe przykłady mogą stanowić ilustrację dla kilku uwag.

1. Przede wszystkim zauważyliśmy wagę problemu własnego w mechanice kwantowej. **Wartości własne** odpowiedniego operatora (jak się niżej okaże – hermitowskiego) są dopuszczalnymi wartościami wielkości fizycznej, za którą ten operator jest odpowiedzialny. Wartości te mogą być mierzone, co daje możliwość eksperymentalnego potwierdzenia poprawności teorii.

2. Zauważmy też specyficzny rodzaj zależności od czasu, jaka występuje w wyliczonych przez nas funkcjach falowych. Upływ czasu powoduje tylko liniowy

⁵Schiff L. I.: "Mechanika kwantowa", PWN, Warszawa 1977.

przyrost fazy funkcji falowej $\Psi(\vec{x}, t)$ (poprzez zawarty w niej czynnik $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$). Skutkiem tego, przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest stały w czasie (patrz następne zadanie). Stany takie nazywamy **stanami stacjonarnymi** ale nie są to jedyne stany będące rozwiązaniami równania Schrödingera zależnego od czasu. Aby to zobaczyć, rozwiążmy następujące

ZADANIE

Niech funkcje falowe

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}, \quad \Psi_2(x, t) = \psi_2(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}, \dots$$

będą rozwiązaniami pełnego równania Schrödingera (tzn. tego z pochodną czasową po prawej stronie).

1. Pokazać, że jeżeli stan cząstki opisany jest którymkolwiek z tych rozwiązań, to przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest stały w czasie.

2. Pokazać, że dowolna **superpozycja** $\Psi(x, t) = \sum_k c_k \psi_k(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_kt}$

również jest rozwiązaniem równania Schrödingera. Czy przestrzenny rozkład prawdopodobieństwa pozostaje stały w czasie w takim przypadku? (Tzw. **stany nie-stacjonarne**.)

Do oscylatora harmonicznego, a także do wcześniejszych przykładów, jeszcze wrócimy. Przede wszystkim okaże się, że funkcje falowe, związane z różnymi wartościami własnymi, pozostają względem siebie w bardzo szczególnych relacjach, a operatory odpowiadające wielkościom fizycznym mają wspólne, nietrywialne własności.

Aby to wszystko zobaczyć, musimy jednak zapoznać się z bardziej fundamentalnym podejściem do mechaniki kwantowej, a jeszcze wcześniej, opanować tzw. notację Diraca, będącą wygodnym sposobem zapisu wektorów i ich współrzędnych, operatorów i ich współrzędnych oraz wszelkich przekształceń związanych ze zmianą bazy w przestrzeniach wektorowych. Mechanika kwantowa – jak się okaże – jest nasycona takimi elementami i wybór ekonomicznego sposobu zapisywania bardzo ułatwia rachunki.

Na jakiś czas odłożymy więc fizykę na bok.

3

NOTACJA DIRACA

Na początek – dla przypomnienia – definicja przestrzeni wektorowej (**przestrzeni liniowej** – to są synonimy).

Przestrzenią wektorową V nad ciałem liczbowym F nazywamy zbiór elementów, zwanych **wektorami**, takich, że dla każdych dwóch wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ określony jest jeden wektor $|c\rangle$ będący ich sumą $|c\rangle = |a\rangle + |b\rangle$ a każdy wektor $|a\rangle$ należący do V i każda liczba α należąca do F mają określony iloczyn $\alpha|a\rangle$ należący do V , przy czym:

- V jest grupą przemienną ze względu na wspomnianą wyżej operację dodawania, co wymaga między innymi tego, aby istniał element zerowy względem dodawania $|0\rangle$, czyli taki, że dla każdego wektora $|a\rangle$ zachodzi $|a\rangle + |0\rangle = |a\rangle$.
- dla każdej pary wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ oraz dowolnej liczby α zachodzi $\alpha(|a\rangle + |b\rangle) = \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle$,
- dla każdej pary liczb α i β oraz dla każdego wektora $|a\rangle$ zachodzi $(\alpha + \beta)|a\rangle = \alpha|a\rangle + \beta|a\rangle$,
- dla jedynki z ciała liczbowego i dla każdego $|a\rangle$ zachodzi $1|a\rangle = |a\rangle$.

Na marginesie warto zauważyć, że ten nieco egzotyczny sposób zapisu dla wektorów, który zastosowaliśmy, jest już elementem **notacji Diraca**. Ogólna zasada jest taka, że wektor opisany jest nawiasem $|\ \rangle$, do wnętrza którego możemy wpisać dowolne symbole identyfikujące ten wektor. W zwykłej trójwymiarowej przestrzeni wektorowej odpowiednikiem "zaostrzonego nawiasu" jest więc strzałka nad symbolem. Należy podkreślić, że symbolami $|a\rangle$ lub \vec{a} oznaczamy **w e k t o r y** a nie zbiory ich współrzędnych w wybranej bazie. Nazywanie kompletu współrzędnych wektorem jest wulgaryzmem.

Na użytek mechaniki kwantowej będziemy potrzebowali nieskończeniowymiarowej przestrzeni wektorowej nad ciałem liczb zespolonych. W przestrzeni tej określony będzie **iloczyn skalarny** $\langle a|b\rangle$, czyli odwzorowanie uporządkowanych (chodzi o kolejność) par wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ w zbiór liczb zespolonych spełniające następujące warunki:

- dla każdych trzech wektorów $|a\rangle$, $|b\rangle$ i $|c\rangle$ oraz dowolnych liczb α i β zachodzi:

$$\langle \alpha a + \beta b | c \rangle = \bar{\alpha} \langle a | c \rangle + \bar{\beta} \langle b | c \rangle \quad (\text{po lewej stronie mamy iloczyn skalarny wektora } \alpha|a\rangle + \beta|b\rangle \text{ przez wektor } |c\rangle),$$

$$\langle c | \alpha a + \beta b \rangle = \alpha \langle c | a \rangle + \beta \langle c | b \rangle$$

- dla każdego $|a\rangle$ zachodzi $\langle a | a \rangle \geq 0$, a z tego, że $\langle a | a \rangle = 0$ wynika, że $|a\rangle = |0\rangle$.

Z powyższych definicji wynikają dwa ważne twierdzenia:

- Dla każdej pary wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ zachodzi $\langle a | b \rangle = \overline{\langle b | a \rangle}$.
- Nierówność Cauchy'ego: dla każdej pary wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ zachodzi:

$$|\langle a | b \rangle| \leq \|a\| \|b\|,$$

gdzie przez normy wektorów rozumiemy dodatnie pierwiastki z ich "kwadratów skalarnych":

$$\|a\| \equiv +\sqrt{\langle a | a \rangle}.$$

Przypomnimy teraz znane z algebry pojęcia takie, jak baza, rozkład wektora w bazie, operator, reprezentacja operatora i wektora w bazie, zmiana reprezentacji operatora i wektora przy zmianie bazy. Wszystko to zapiszemy w notacji Diraca.

W przestrzeni wektorowej, o której mowa, wprowadzamy bazę $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_n\rangle$, przy czym wymiar przestrzeni może być nieskończony ($n = \infty$). Założymy, że **baza** jest **ortonormalna**, czyli że $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$. Dowolny wektor $|a\rangle$ możemy rozłożyć w bazie ortonormalnej:

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n a_i |e_i\rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_i | a \rangle |e_i\rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | a \rangle.$$

Zauważmy, że ciąg symboli $\sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i|$ zachowuje się tu jak **operator jednostkowy**: można go zawsze wpisać przed dowolnym wektorem nie zmieniając tego wektora (znak sumy zwykle się pomija). Ta "drukarska" w zasadzie uwaga bardzo skraca rachunki. Na przykład obliczanie iloczynu skalarnego dwóch wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$, rozłożonych w bazie ortonormalnej, przeprowadzone w zwykły sposób wyglądałoby tak:

- rozkładamy każdy z wektorów w bazie

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_i | a \rangle |e_i\rangle, \quad |b\rangle = \sum_{j=1}^n \langle e_j | b \rangle |e_j\rangle,$$

- obliczamy iloczyn skalarny

$$\begin{aligned} \langle a | b \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_j | b \rangle \langle e_i | e_j \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_j | b \rangle \delta_{ij} = \sum_{i=1}^n \langle a | e_i \rangle \langle e_i | b \rangle. \end{aligned}$$

Jak widać jednak, cały powyższy rachunek możemy pominąć, jeżeli przed wektor $|b\rangle$ w iloczynie skalarnym $\langle a | b \rangle$ wstawimy zdefiniowany wyżej operator jednostkowy.

Operator ten może być zbudowany z wektorów dowolnej bazy ortonormalnej, a wyboru bazy – jak się niżej okaże – dokonujemy w zależności od tego, co chcemy wyliczyć.

Jak wiemy, reprezentacją operatora liniowego w bazie jest macierz. Powstaje ona w sposób następujący:

Rozważmy operator liniowy \hat{A} działający w przestrzeni wektorowej

$$\hat{A}|a\rangle = |b\rangle$$

i wybierzmy bazę ortonormalną $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_n\rangle$. Wstawmy "zrobiony z tej bazy" operator jednostkowy przed wektor $|a\rangle$ i zrzućmy obydwie strony otrzymanej formuły na dowolny wektor bazowy $|e_k\rangle$. Otrzymamy

$$\langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle \langle e_i | a \rangle = \langle e_k | b \rangle \quad (\text{opuściliśmy znak sumowania po } i).$$

Powyższa formuła może być odczytana jako zapis mnożenia macierzy kwadratowej A o elementach $A_{ki} = \langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle$ przez kolumnę współrzędnych wektora $|a\rangle$. Macierz tę nazywamy **reprezentacją operatora** \hat{A} w bazie $\{|e\rangle\}$, podobnie, jak kolumnę współrzędnych nazywamy **reprezentacją wektora**.

Notacja Diraca bardzo ułatwia procedurę zmiany reprezentacji (zmiany bazy).

Zmianę reprezentacji wektora przeprowadzamy następująco:

Mamy reprezentację wektora $|a\rangle$ w bazie $\{|e\rangle\}$:

$$|a\rangle = |e_i\rangle \langle e_i | a \rangle,$$

czyli mamy kolumnę jego współrzędnych $\begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}$. Szukamy reprezentacji tego

samego wektora w innej bazie ortonormalnej $|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \dots, |\eta_n\rangle$. Tego typu zadania rozwiązujemy zaczynając od napisania tego, czego szukamy, a więc w tym wypadku, od napisania symbolu reprezentacji wektora $|a\rangle$ w bazie $\{|\eta\rangle\}$: $\langle \eta_i | a \rangle$. Teraz wystarczy już tylko wstawić przed wektor $|a\rangle$ operator jednostkowy "zrobiony" z wektorów bazy $\{|e\rangle\}$:

$$\langle \eta_i | a \rangle = \langle \eta_i | e_i \rangle \langle e_i | a \rangle$$

i zadanie jest rozwiązane: kolumna nowych współrzędnych $\begin{pmatrix} \langle \eta_1 | a \rangle \\ \langle \eta_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta_n | a \rangle \end{pmatrix}$ powstaje z

kolumny starych współrzędnych $\begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}$ drogą pomnożenia tej ostatniej przez

macierz przejścia U o elementach $U_{rs} = \langle \eta_r | e_s \rangle$

$$\begin{pmatrix} \langle \eta_1 | a \rangle \\ \langle \eta_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta_n | a \rangle \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \langle e_1 | a \rangle \\ \langle e_2 | a \rangle \\ \vdots \\ \langle e_n | a \rangle \end{pmatrix}.$$

ZADANIE

Pokazać, że macierz U jest unitarna.

Podobnie wyprowadzamy formułę na **zmianę reprezentacji operatora**.

ZADANIE

Znamy reprezentację operatora \hat{A} w "starej" bazie: $A_{ki} = \langle e_k | \hat{A} | e_i \rangle$. Znaleźć reprezentację w bazie $\{|\eta\rangle\}$.

Rozwiązanie:

Wypisujemy symbol potrzebnej reprezentacji $A'_{ki} = \langle \eta_k | \hat{A} | \eta_i \rangle$ i wstawiamy operatorową "jedynekę" przed wektor $\hat{A}|\eta_i\rangle$, a w nim z kolei przed wektor $|\eta_i\rangle$:

$$\langle \eta_k | \hat{A} | \eta_i \rangle = \langle \eta_k | e_r \rangle \langle e_r | \hat{A} | e_s \rangle \langle e_s | \eta_i \rangle.$$

Jeżeli macierz reprezentacji operatora \hat{A} w bazie $\{|e\rangle\}$ oznaczyć przez A a macierz reprezentacji w bazie $\{|\eta\rangle\}$ przez A' , to powyższy związek można zapisać w postaci: $A' = UAU^+$.

Dla kompletu podamy jeszcze zapis definicji sprzężenia operatora po hermitowsku oraz przypomnimy definicję operatora hermitowskiego (takie właśnie operatory odpowiadają wielkościom fizycznym w mechanice kwantowej). Operatorem **sprzężonym po hermitowsku** do operatora liniowego \hat{A} nazywamy operator (oznaczony symbolem \hat{A}^+) spełniający dla dowolnej pary wektorów $|a\rangle$ i $|b\rangle$ następujący związek:

$$\langle a|\hat{A}|b\rangle = \overline{\langle b|\hat{A}^+|a\rangle}.$$

Sens powyższej definicji staje się jasny, jeżeli odczytamy obydwie jej strony w następujący sposób:

- Strona lewa: iloczyn skalarny wektora $|a\rangle$ przez przekształcony operatorem \hat{A} wektor $|b\rangle$;
- strona prawa: iloczyn skalarny przekształconego operatorem \hat{A}^+ wektora $|a\rangle$ przez wektor $|b\rangle$ (w takiej właśnie kolejności!).

Operator hermitowski, to taki, dla którego $\hat{A}^+ \equiv \hat{A}$.

ZADANIE

Niech \hat{A} oznacza dowolny operator liniowy. Pokazać, że $\hat{A} \hat{A}^+$ jest operatorem hermitowskim.

ZADANIE

Pokazać, że

- Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste a wektory własne przypisane różnym wartościom własnym są "prostopadłe" (w sensie tego samego iloczynu skalarnego, który występuje w definicji sprzężania operatora po hermitowsku).
- Istnieje zawsze układ zupełny wektorów własnych operatora hermitowskiego będący ortonormalną bazą w przestrzeni wektorowej, w której ten operator działa.
- Jeżeli ciąg liczb $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ jest kompletem wartości własnych operatora hermitowskiego \hat{A} a odpowiadające im znormalizowane i prostopadłe do siebie

bie wektory własne oznaczmy przez $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, |\alpha_3\rangle, \dots$, to operator \hat{A} da się zapisać w postaci

$$\hat{A} = \sum_i |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| \equiv |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| \quad (\text{zwyczajowo opuszczamy znak sumowania}).$$

Przedyskutować to zadanie w przypadku, gdy **operator** \hat{A} jest **zdegenerowany** (czyli posiada wielokrotne wartości własne).

- Udowodnić, że warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia wspólnego kompletu wektorów własnych dwóch operatorów hermitowskich \hat{A} i \hat{B} jest, aby zniknął **komutator** tych operatorów, czyli aby $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

Używany przez nas zapis wzorów, w których występowało sumowanie po widmie operatora, sugerował, że widmo to jest dyskretne. W mechanice kwantowej spotkamy jednak przestrzenie, które będą nie tylko nieskończenie wymiarowe ale w dodatku takie, iż działające w nich operatory będą miały widmo częściowo (czyli kawałkami) lub całkowicie ciągłe (por. widmo operatora energii dla przypadku prostokątnej studni potencjału o skończonej głębokości). W takich przypadkach tę część sumowania, która odpowiada ciąglemu fragmentowi widma, zastępuje całkowanie, a w szczególności:

- rozkład wektora na wektory bazowe (w roli tej bazy występują wektory własne jakiegoś "ciągło-dyskretnego" operatora hermitowskiego \hat{A}) zapiszemy w postaci

$$|\phi\rangle = \sum_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \phi \rangle + \int_{\cdot} |\alpha\rangle \langle \alpha | \phi \rangle d\alpha,$$

gdzie sumowanie obejmuje dyskretną część widma a całka oznaczona wykonana jest po jego fragmentach ciągłych. Takie sumowanie/całkowanie można oznaczyć

symbolem \sum_{\cdot} , albo – zgodnie z konwencją – opuszczać znak sumowa-

nia/całkowania, pisząc po prostu powyższą formułę w postaci

$$|\phi\rangle = |\alpha\rangle \langle \alpha | \phi \rangle.$$

- Operator \hat{A} można w takim przypadku zapisać w postaci

$$\hat{A} = \sum_i |\alpha_i\rangle \alpha_i \langle \alpha_i| + \int_{\cdot} |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha| d\alpha \equiv \sum_{\cdot} |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha| \equiv |\alpha\rangle \alpha \langle \alpha|.$$

4

PRZESTRZEŃ HILBERTA

Wspomnieliśmy już o tym, że nazywanie kolumn liczb wektorami a macierzy kwadratowych operatorami nie jest przyjęte wśród fizyków. Wiemy już bowiem, że są to tylko reprezentacje wektorów i operatorów, pojawiające się dopiero po wyborze bazy, i bez jej uprzedniego wskazania pozbawione sensu. Dowiemy się teraz, że używane przez nas w poprzednich rozdziałach funkcje falowe i "operatory" były takimi reprezentacjami właśnie a nie prawdziwymi obiektami (wektorami) i prawdziwymi operatorami.

Zanim jednak to wyjaśnimy, spróbujmy zastanowić się głębiej nad różnicą między wektorem a jego reprezentacją. Wektor jest obiektem niezależnym od reprezentacji: jeżeli nie powstanie cywilizacja, w niej nie urodzi się fizyk, który skupi uwagę na danym obiektywnie istniejącym wektorze (np. pędzie jakiejś cząstki) i nie wybierze bazy do jego opisu, to reprezentacji *n i e b ę d z i e*.

Dla wektorów rezerwujemy zawsze jakieś oznaczenia odnoszące się do nich bezpośrednio (niezależnie od ew. reprezentacji). Są to odpowiednie symbole dirakowskie lub litery ze strzałką. A czym jest obiekt kryjący się za takim symbolem? Dla fizyka jest to zawsze jakiś element rzeczywistości: pęd cząstki, jej prędkość, siła działająca itd. Do pojęć tych jesteśmy przyzwyczajeni, jesteśmy oswojeni z symbolami oznaczającymi te pojęcia i dlatego na widok znaków \vec{x} czy \vec{p} nie wpadamy w popłoch: przestrzeń trójwymiarowa, jako ta, z którą obcujemy na co dzień, wydaje się nam "oczywista".

Dla poprawnego opisu mikroświata zmuszeni jednak jesteśmy powołać do życia zupełnie nową przestrzeń wektorową. Okazuje się mianowicie, że stany danego układu fizycznego (danego obiektu fizycznego odizolowanego od otoczenia) są wektorami w nieskończenie wymiarowej przestrzeni wektorowej nad ciałem liczb zespolonych z określonym iloczynem skalarnym (por. poprzedni rozdział). Przestrzeń tę nazwiemy **przestrzenią Hilberta**. Nie jest ona ani trochę bardziej abstrakcyjna od abstrakcyjnej przestrzeni trójwymiarowej przywoływanej w fizyce klasycznej do opisu zbioru – przykładowo – wszystkich możliwych pędów danej cząstki. Wielkościom fizycznym odpowiadają w przestrzeni Hilberta **operatory hermitowskie (observable)** a **wartości własne** tych operatorów są jedynymi możliwymi do uzyskania **wynikami pomiarów** tych wielkości.

Elementy przestrzeni Hilberta i operatory w niej działające, to te prawdziwe wektory i operatory, o których mówiliśmy na początku tego rozdziału.

Obiektem fizycznym, dla obsługi którego powołujemy przestrzeń Hilberta H , niech będzie na razie pojedyncza cząstka w jednowymiarowym świecie (podobnie, jak w przykładach omówionych w rozdziale drugim)¹.

Zbudujmy w przestrzeni Hilberta **operator położenia** cząstki \hat{x} . Potrzebujemy garnituru wartości własnych i kompletu odpowiadających im wektorów własnych tego operatora, czyli kompletu wektorów odpowiadających stanom fizycznym cząstki, w których położenie cząstki jest określone. Z doświadczenia wynika, że wartości własne operatora położenia (w jednym wymiarze), to "ciąg" wszystkich liczb rzeczywistych (powiadamy: operator położenia ma ciągłe widmo sięgające od plus– do minus nieskończoności). Liczby te oznaczmy po prostu symbolem x . Odpowiadające tym wartościom wektory własne poszukiwanego operatora oznaczmy przez $|x\rangle$; "cząstka jest w stanie $|x\rangle$ ", to znaczy, że mierząc położenie cząstki uzyskamy na pewno wynik x (x jest tą samą liczbą, która figuruje wewnątrz nawiasu dirakowskiego, pełniąc tam funkcję identyfikatora).

Możemy więc sformułować równanie własne $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ a sam operator położenia zapiszemy wzorem

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

w którym – zgodnie z naszą konwencją – ukryta jest całka

$$\hat{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle x \langle x| dx.$$

Operator położenia jest hermitowski na mocy rzeczywistości liczb x i ortogonalności wektorów $|x\rangle$ przypisanych różnym wartościom własnym.

Dowolny wektor $|\Psi\rangle$ możemy zapisać w bazie $\{|x\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x|\Psi\rangle dx \equiv |x\rangle \langle x|\Psi\rangle.$$

Występujący pod całką iloczyn skalarny $\langle x|\Psi\rangle$, będący dla danego wektora $|\Psi\rangle$ pewną funkcją zmiennej x , jest znaną nam już **funkcją falową** odpowiadającą stanowi $|\Psi\rangle$. W tym miejscu musimy wyjaśnić różnicę między określeniami "wektor w przestrzeni Hilberta" oraz "**wektor stanu**" albo "**stan**". Ustalony wektor w przestrzeni Hilberta może opisywać stan układu fizycznego w danej chwili, podczas gdy "stan" jest zależnym od czasu wektorem w przestrzeni Hilberta.

¹ Nie należy utożsamiać tego jednowymiarowego (lub trójwymiarowego) świata z przestrzenią Hilberta!

Zależność ta odpowiada ewolucji czasowej układu fizycznego.² Na przykład w przypadku "fali płaskiej" mieliśmy wektor stanu $|\Psi_{p,E}(t)\rangle$ odpowiadający cząstce swobodnej o określonej energii i określonym pędzie. Rozkład tego wektora stanu w bazie $\{|x\rangle\}$ ma następującą postać:

$$|\Psi_{p,E}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x | \Psi_{p,E}(t) \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} dx = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle e^{\frac{i}{\hbar}px} dx.$$

Różnica między "stanem" i "wektorem" zaciera się, kiedy mamy do czynienia ze stanem stacjonarnym, czyli stanem o określonej energii. Powyższy stan, jak również wszystkie rozwiązania wyliczone w przykładach 1 – 4 w rozdziale drugim, są właśnie stanami tego typu: zależność czasowa wektora stanu jest tu zredukowana do obecności czynnika fazowego $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$. Wszędzie tam więc, gdzie mieliśmy do czynienia ze stacjonarnymi rozwiązaniami równania Schrödingera, czyli funkcjami postaci $\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, funkcja $\psi(x)$ była iloczynem skalar-nym wektora stanu wziętego w chwili zero przez odpowiedni wektor $|x\rangle$:

$$\langle x | \Psi_{p,E}(t=0) \rangle = \psi(x).$$

Warto zauważyć, że w przypadku rozwiązań niestacjonarnych (por. zadanie na str. 33/34 i zapisany tam stan niestacjonarny) wektor stanu zależy od czasu w bardziej istotny sposób: jest on wówczas superpozycją wektorów niezależnych od czasu ze współczynnikami $c_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}$ zależnymi od czasu

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k c_k e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} |\psi_k\rangle, \quad (\text{gdzie } |\psi_k\rangle = |\Psi_k(t=0)\rangle),$$

czyli jest wektorem w pewien sposób "wędrującym" w przestrzeni Hilberta, co odpowiada zmieniającej się sytuacji fizycznej.

² Uwaga ta jest prawdziwa tylko w ramach tzw. obrazu Schrödingera, który tu od początku stosujemy. Chodzi o różne możliwości opisanie czasowej ewolucji kwantowych układów dynamicznych. W dalszym ciągu pokażemy, że istnieją inne sposoby opisu tej ewolucji (inne obrazy) - por. rozdział 13.

Warto też pamiętać o tym, że wektor w przestrzeni Hilberta pomnożony przez dowolny **czynnik fazowy** $e^{i\varphi}$ opisuje tę samą sytuację fizyczną.

Iloczyn skalarny dowolnej pary wektorów $|\Phi\rangle$ i $|\Psi\rangle$ należących do przestrzeni Hilberta ma uniwersalną interpretację, której wyłożenie musimy jednak poprzedzić kilkoma uwagami.

Niech wektor $|a\rangle$ będzie wektorem własnym obserwabli \hat{A} do wartości własnej a . Komplety unormowanych i "prostopadłych" wektorów własnych różnych operatorów hermitowskich działających w przestrzeni Hilberta mogą pełnić rolę ortonormalnych baz w tej przestrzeni. Współczynniki rozkładu dowolnego wektora $|\Psi\rangle$ w takiej bazie $|\Psi\rangle = \sum_a \psi_a |a\rangle$ mają następującą interpretację: kwadrat modułu współczynnika $\psi_a \equiv \langle a|\Psi\rangle$ jest prawdopodobieństwem (lub – w przypadku bazy ciągłej – gęstością prawdopodobieństwa) tego, że mierząc w stanie opisanym wektorem $|\Psi\rangle$ wielkość fizyczną \hat{A} , otrzymam jako wynik pomiaru liczbę a . Zauważmy, że podana w rozdziale 1 probabilistyczna interpretacja funkcji falowej

$$\Psi(x, t) \equiv \langle x|\Psi(t)\rangle$$

jest szczególnym przypadkiem zastosowania tej zasady.

Wiemy już więc, że jeżeli $|\Psi\rangle = |a\rangle$, to pomiar odpowiedniej wielkości fizycznej w stanie, który w danej chwili pokrywa się z wektorem $|\Psi\rangle$, da na pewno wynik a . Czy można jednak to stwierdzenie odwrócić? Czy prawdziwe jest takie zdanie: jeżeli w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \hat{A} w stanie opisanym wektorem $|\Psi\rangle$ otrzymaliśmy wynik a , to wektor ten został jednoznacznie zidentyfikowany jako $|a\rangle$? Odpowiedź na to pytanie jest negatywna i to z dwóch powodów. Po pierwsze wynik wspomnianego pomiaru informuje nas tylko o tym, że wektor $|\Psi\rangle$ ma nie znikającą składową "w kierunku" $|a\rangle$, ale niekoniecznie jest wektorem własnym operatora \hat{A} do wartości własnej a . Żeby się o tym drugim przekonać, musielibyśmy w zasadzie wykonać nieskończenie długą serię pomiarów wielkości fizycznej \hat{A} na nieskończenie liczny komplecik identycznych obiektów fizycznych pozostających w identycznym stanie opisanym wektorem $|\Psi\rangle$. (Taki fikcyjny komplet nazywamy **zespołem statystycznym**.) Jeżeli wszystkie pomiary dadzą wynik a , to wtedy dopiero mamy gwarancję, że wektor $|\Psi\rangle$ jest wektorem własnym operatora \hat{A} do wartości własnej a (a dokładniej: prawdopodobieństwo tego, że niezgodnie ze stanem faktycznym zidentyfikowaliśmy stan $|\Psi\rangle$ jako stan $|a\rangle$, moglibyśmy wtedy ocenić jako równe zeru).

Druga przyczyna jest następująca: operator \hat{A} może być zdegenerowany, czyli tej samej wartości własnej a może odpowiadać pewna podprzestrzeń degeneracji. W takim przypadku opisana wyżej fikcyjna seria pomiarów zidentyfikowałaby badany wektor jako należący do tej podprzestrzeni, ale bez wskazania na to, który to jest wektor. Chcąc w takim przypadku dowiedzieć się czegoś więcej o tym wektorze, musielibyśmy wykonać pomiary jakiejś innej (lub innych) wielkości fizycznej, której operator komutuje z operatorem \hat{A} . O tym, w jaki sposób dołączanie kolejnych operatorów uwalnia nas od dowolności związanej z degeneracją, dowiedzieliśmy się na zajęciach z algebry. Układ komutujących obserwabli, posiadający $j e d e n$ wspólny komplet wektorów własnych, nazywamy **zpełnym**. Widać więc, że dla pełnej identyfikacji wektora odpowiadającego zdegenerowanej wartości własnej, musimy rozważaną obserwabłą uzupełnić innymi komutującymi z nią (i między sobą) obserwabłami i dokonać na zespole statystycznym nieskończonej serii pomiarów wszystkich obserwabli z układu zupełnego. Taka nieskończona seria pomiarów nie może być oczywiście wykonana w praktyce. Możemy tylko wykonać długą, ale zawsze skończoną liczbę pomiarów – jeżeli wyniki tych pomiarów powtarzają się, to nabieramy tylko coraz większej pewności, że badany stan jest określonym stanem własnym obserwabli, którą (lub które) mierzymy. Żadna skończona seria pomiarów nie pozwala jednak nigdy wykluczyć, że w badanym stanie nie ma "domieszek" innych stanów własnych.

Możemy teraz wrócić do interpretacji iloczynu skalarnego $\langle \Phi | \Psi \rangle$. Załóżmy, że wektor $|\Phi\rangle$ jest wektorem własnym pewnej obserwabli do niezdegenerowanej wartości własnej. Wówczas kwadrat modułu iloczynu skalarnego $\langle \Phi | \Psi \rangle$ jest prawdopodobieństwem tego, że wykonując pomiar tej obserwabli w stanie $|\Psi\rangle$ otrzymamy wynik taki, jaki uzyskalibyśmy mierząc w stanie $|\Phi\rangle$. Bez szczególnej dbałości o precyzję można więc powiedzieć, że iloczyn skalarny $\langle \Phi | \Psi \rangle$ odpowiada za zawartość wektora $|\Phi\rangle$ w wektorze $|\Psi\rangle$.

ZADANIE

Czy możliwa jest podobna interpretacja iloczynu skalarnego dowolnych dwóch wektorów w przestrzeni Hilberta?

Rozwiązanie:

W zasadzie tak, ale z jednym zastrzeżeniem.

Załóżmy, że mamy wektor $|\Psi\rangle$ a szukamy "w nim" wektora $|\Phi\rangle$. Łatwo zrozumieć, że musimy w tym celu dysponować operatorem \hat{B} , którego wektor $|\Phi\rangle$ jest wektorem własnym do jakiejś wartości własnej b i to bez degeneracji. Teoretycznie mamy gwarancję, że operator taki istnieje: wystarczy wybrać dowolny zupełny ortonormalny ciąg wektorów, włączając do niego wektor $|\Phi\rangle$, przypisać tym

wektorom rzeczywiste wartości własne w taki sposób, aby wartość własna przypisana wektorowi $|\Phi\rangle$ była niezdegenerowana, i z tych elementów zbudować obserwabę wg przepisu podanego w ostatnim zadaniu z poprzedniego rozdziału. Jeżeli tylko szereg będzie zbieżny, to mamy określoną obserwabę \hat{B} . Problem w tym, że dla takiej przypadkowo "zmajstrowanej" obserwabli nie znamy przepisu jej mierzenia. W praktyce więc iloczyn skalarny ma bezpośrednią interpretację tylko wtedy, gdy jeden z wektorów jest wektorem własnym jakiejś znanej obserwabli (czyli takiej, dla której mamy przepis mierzenia) do niezdegenerowanej wartości własnej.

Jeżeli wspomniana wyżej wartość własna jest zdegenerowana, to interpretację probabilistyczną ma suma $\sum_{|\Phi_b\rangle} |\langle \Phi_b | \Psi \rangle|^2$ wykonana po wszystkich prostopad-

łych do siebie wektorach własnych operatora \hat{B} przypisanych tej samej wartości własnej b i oznacza prawdopodobieństwo tego, że mierząc w stanie $|\Psi\rangle$ wielkość fizyczną opisaną operatorem \hat{B} otrzymamy w wyniku b .

5

REPREZENTACJE POŁOŻEŃ I PĘDÓW

Jak już wiemy, z każdym operatorem hermitowskim działającym w przestrzeni Hilberta związana jest co najmniej jedna baza (złożona z jego wektorów własnych) rozpinająca tę przestrzeń, a z każdą bazą – pewna nowa **reprezentacja**. Można więc powiedzieć, że każdej wielkości fizycznej odpowiada co najmniej jedna reprezentacja. Jeżeli operator nie jest zdegenerowany, to odpowiada mu oczywiście jedna reprezentacja.

Zajmiemy się teraz dwoma reprezentacjami, których używa się szczególnie często: **reprezentacją położeń** i **reprezentacją pędów**. (Tej pierwszej zresztą używamy nieświadomie od początku tego wykładu.)

Wspomnieliśmy już wyżej, że funkcja falowa $\Psi_p(x)$, odpowiadająca stanowi z określonym pędem¹, może być odnaleziona w rozkładzie wektora tego stanu na wektory własne operatora położenia:

$$\begin{aligned} |\Psi_{p,E}(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x | \Psi_{p,E}(t) \rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} dx \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle e^{\frac{i}{\hbar}px} dx = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \Psi_p(x) dx. \end{aligned}$$

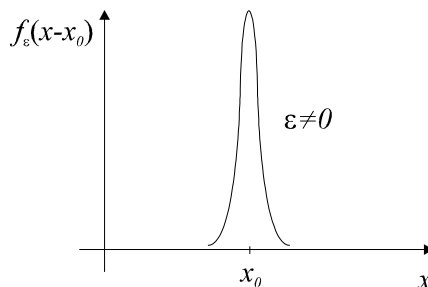
Z przyczyn, które wyjaśniono wyżej, stan $|\Psi_{p,E}(t)\rangle$ jest w każdej chwili opisany wektorem własnym operatora pędu (z upływem czasu przyrasta tylko faza tego wektora, co nie ma znaczenia dla działania operatorów, w tym operatora pędu). Wynika z tego, że jeżeli za standardowy wektor własny $|p\rangle$ operatora pędu przyjąć umownie wektor $|\Psi_{p,E}(0)\rangle$, to możemy napisać $\langle x | p \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}px}$. Jeżeli zbiór wszystkich wektorów własnych operatora pędu potraktować jako bazę w przestrzeni Hilberta, to ostatnia formuła podaje nam współrzędne wektorów bazy $\{|p\rangle\}$ w bazie $\{|x\rangle\}$. Korzystając z tej wiedzy możemy odtworzyć reprezentację operatora pędu w bazie wektorów własnych operatora położenia (i na odwrót). Zanim to zrobimy, musimy jednak przypomnieć sobie definicję tzw. "deltę Diraca".

¹W dalszym ciągu zakładamy jednowymiarowy świat przestrzenny. Na końcu rozdziału zamieścimy pakiet wzorów dla świata realnego – trójwymiarowego.

DELTA DIRACA

Fizycy definiują deltę Diraca w sposób następujący:

Wyobraźmy sobie rzeczywistą funkcję $f_\varepsilon(x - x_0)$ jednej zmiennej rzeczywistej x , posiadającą wyraźne maksimum w punkcie x_0 . Parametr ε służy do sterowania kształtem funkcji f .



Założmy, że dla $\varepsilon \rightarrow 0$ maksimum funkcji staje się coraz wyższe i węższe a konkretnie, że dla każdego $x \neq x_0$ zachodzi $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f_\varepsilon(x - x_0) = 0$,

$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f_\varepsilon(0) = \infty$ i że $\int_{-\infty}^{+\infty} f_\varepsilon(x - x_0) dx = 1$, a przynajmniej, że

$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} f_\varepsilon(x - x_0) dx = 1$. Dla tak zdefiniowanej funkcji f i dla odpowiednio

dobranej do niej klasy funkcji próbnych $\phi(x)$ prawdziwy jest związek:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) f_\varepsilon(x - x_0) dx = \phi(x_0),$$

będący prostą konsekwencją twierdzenia o wartości średniej. Konieczność właściwego doboru funkcji próbnych wynika z tego, że występująca w powyższym wzorze całka jest niewłaściwa i łatwo zrozumieć, że istotne znaczenie ma „zachowanie się” funkcji próbnej w nieskończoności.

Twór, który otrzymujemy z funkcji $f_\varepsilon(x - x_0)$ po przejściu granicznym $\varepsilon \rightarrow 0$, nazywamy **deltą Diraca** i oznaczamy symbolem $\delta(x - x_0)$. Zauważmy, że delta Diraca nie jest funkcją. Matematycy podobne konstrukcje nazywają dystry-

bucjami i traktują jako odwzorowanie zbioru funkcji w zbiór liczb: delta Diraca przyporządkowuje każdej funkcji próbnej jej wartość w punkcie x_0 . Przyczyna, dla której fizycy wolą jednak rozumieć deltę jako graniczny przypadek odpowiednio dobranej modelowej funkcji leży w tym, że w przyrodzie nie istnieje "wcielenie" prawdziwej delty Diraca: w świecie realnym spotkamy tylko lepsze lub gorsze przybliżenia delty, zaś delta prawdziwa pozostaje tylko bardzo użytecznym ale abstrakcyjnym rachunkowym narzędziem.

ZADANIE

Pokazać, że :

1. $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$ (tu i niżej a jest liczbą rzeczywistą),
2. $\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)]$,
3. $\Psi(x)\delta(x - a) = \Psi(a)\delta(x - a)$,
4. $x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$ (pochodną delty należy rozumieć w sensie całkowania przez części).

ZADANIE

Definiuje się funkcję Heaviside'a $\Theta(x - x_0)$:

$$\Theta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < x_0 \\ 1 & \text{dla } x \geq x_0 \end{cases}.$$

Pokazać, że $\frac{\partial}{\partial x} \Theta(x - x_0) = \delta(x - x_0)$ i określić klasę funkcji próbnych.

ZADANIE

Pokazać, że $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x_0) - \varepsilon|k|} dk$ jest dobrym modelem delty Diraca.

Wskazówka: Wykonać całkowanie po zmiennej k i otrzymaną funkcję zbadać wg podanej wyżej definicji delty Diraca. Całkę $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(x - x_0)^2 + \varepsilon^2}$ oblicza

się korzystając z twierdzenia o residuach lub korzystając z tego, że

$$\int \frac{dy}{1+y^2} = \arctg y + C.$$

ZADANIE

Niech $\Psi(x)$ będzie zespoloną funkcją zmiennej rzeczywistej. **Transformatą Fouriera** tej funkcji nazywamy taką funkcję $\Phi(k)$, że

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk.$$

Korzystając z wprowadzonego wyżej modelu delty Diraca znaleźć transformację odwrotną, czyli wyrazić funkcję $\Phi(k)$ przez funkcję $\Psi(x)$.

Rozwiązanie:

"Obkładając" całkowy wzór z tematu zadania odpowiednio dobraną operacją otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ik'x} e^{-\varepsilon|x|} dx &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik'x} e^{-\varepsilon|x|} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk \right] dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k) e^{i(k-k')x} e^{-\varepsilon|x|} dk dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k) \delta(k-k') dk = \Phi(k'). \end{aligned}$$

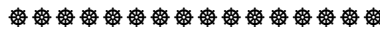
Otrzymaliśmy więc związek

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ikx} e^{-\varepsilon|x|} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx.$$

Ostatnie przejście graniczne jest prawidłowe pod warunkiem, że całka jest zbieżna niezależnie od obecności czynnika uzbieżniającego $e^{-\varepsilon|x|}$. Dla funkcji, odpowiadających realnym stanom fizycznym warunek ten jest spełniony, bowiem **funkcje falowe** odpowiadające takim stanom są **całkowalne z kwadratem**, czyli całki z kwadratu modułu tych funkcji wykonywane w granicach nieskończonych są skończone. Można pokazać, że transformata Fouriera funkcji całkowalnej z kwadratem jest również funkcją całkowalną z kwadratem.

W rutynowych rachunkach pomijamy zapis przejścia granicznego $\varepsilon \rightarrow 0$. Powyższy rachunek będzie więc wyglądał tak:

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk, & \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-ik'x} \dots dx \right) \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ik'x} dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \Phi(k) \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-k')x} dx \right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \Phi(k) \delta(k-k') = \Phi(k').\end{aligned}$$



Zanim wrócimy do wyliczenia reprezentacji położeniowej operatora pędu, jeszcze dwie uwagi:

- Dotychczas nie mówiliśmy o pewnym kłopotliwym defekcie, jakim obarczone są stany własne operatora położenia i operatora pędu: są one **nienormalne**. Na przykład położeniowa funkcja falowa $\Psi_p(x) = N e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ odpowiadająca wektorowi własnemu operatora pędu, ma w całej trójwymiarowej przestrzeni taki sam moduł $|N|$, z czego wynika, że jeżeli $|N|^2 \neq 0$, to $\int |\Psi_p(x)|^2 dx = \int |N|^2 dx = \infty$. W stanie $\Psi_p(x)$ gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki jest wszędzie (w nieskończenie rozciągłym świecie) taka sama. Skoro więc rozważana funkcja falowa ma opisać jedną cząstkę, to znormalizowane do jedności prawdopodobieństwo "rozpuści się" w nieskończonej objętości dając zerową gęstość prawdopodobieństwa. Wynika stąd istotna trudność, na jaką natrafiamy próbując dokonać probabilistycznej interpretacji nienormalnej funkcji falowej.

W rachunkach wygodna jest normalizacja $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$, przy której zachodzi związek

$$\langle p|p' \rangle = \langle p|x \rangle \langle x|p' \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{\frac{i}{\hbar} x(p'-p)} dx = \delta(p-p').$$

Wektorów nienormalnych nie zalicza się do przestrzeni Hilberta. Ta ostatnia zawiera bowiem wyłącznie wektory normalne. Dla przestrzeni Hilberta uzupełnionej o wektory nienormalne przyjęto nazwę: **wzbogacona przestrzeń Hilberta**.

Warto wiedzieć, że we wzbogaconej przestrzeni Hilberta mamy bazy numerowane wskaźnikiem ciągłym (albo bazy częściowo numerowane wskaźnikiem

ciągłym, a częściowo dyskretnym), podczas gdy w przestrzeni Hilberta istnieje zawsze baza dyskretna.

• Zauważmy, że znając reprezentację położeniową wektora własnego operatora pędu $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$, mamy zarazem reprezentację pędową wektora własnego operatora położenia. Zachodzi bowiem oczywisty związek

$$|x\rangle = |p\rangle \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int |p\rangle e^{\frac{i}{\hbar}px} dp.$$

Symetria, z jaką pojęcia pędu i położenia występują w mechanice kwantowej, jest odbiciem symetrii między kanonicznie sprzężonymi zmiennymi fazowymi w mechanice klasycznej.

ZADANIE

Skompletować funkcje falowe wektorów własnych operatora położenia w reprezentacji położeń i pędów.

To samo – dla wektorów własnych operatora pędu.

Wracamy do wyliczenia reprezentacji **operatora pędu** w bazie wektorów własnych operatora położenia. Szukamy następującej funkcji dwóch zmiennych x, x' :

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|x'\rangle &= \langle x|p\rangle \langle p|\hat{p}|p'\rangle \langle p'|x'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{\frac{i}{\hbar}px} p' \delta(p-p') e^{-\frac{i}{\hbar}p'x'} dp dp' \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int p e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} dp = \frac{-i\hbar}{2\pi\hbar} \int \frac{d}{dx} e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} dp = -i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x-x'). \end{aligned}$$

Położeniowa reprezentacja operatora pędu jest więc silnie osobliwą "funkcją" dwóch zmiennych (dystrybucją). Działanie operatora pędu \hat{p} na dowolny wektor $|\Psi\rangle$ w przestrzeni Hilberta opiszemy w reprezentacji położeń następująco:

$$\begin{aligned} \hat{p}|\Psi\rangle &\rightarrow \text{przechodzimy do reprezentacji} \rightarrow \\ \rightarrow \langle x|\hat{p}|x'\rangle \langle x'|\Psi\rangle &= \int dx' \left[-i\hbar \frac{d}{dx} \delta(x-x') \right] \Psi(x') = \int dx' \left[i\hbar \frac{d}{dx'} \delta(x-x') \right] \Psi(x') \end{aligned}$$

$$= -i\hbar \int dx' \delta(x - x') \frac{d}{dx'} \Psi(x') = -i\hbar \frac{d}{dx} \Psi(x).$$

Widzimy, że dzięki obecności delty Diraca w reprezentacji położeniowej operatora pędu, jego działanie sprowadza się do podziałania na funkcję falową operatorem $-i\hbar \frac{d}{dx}$. Sprawia to, że w rutynowych rachunkach zapominamy o tym, iż reprezentacja operatora powinna zawierać dwie zmienne — dwa "wskaźniki macierzowe".

Obliczmy jeszcze reprezentację położeniową **operatora położenia**

$$\langle x | \hat{x} | x' \rangle = x' \langle x | x' \rangle = x' \delta(x - x') = x \delta(x - x'),$$

który działa w tej reprezentacji według schematu

$$\langle x | \hat{x} | x' \rangle \langle x' | \Psi \rangle = \int dx' [x \delta(x - x')] \Psi(x') = x \Psi(x).$$

Operator potencjału \hat{V} (energii potencjalnej) ma z operatorem położenia wspólne wektory własne. Nic dziwnego: mając stan z określonym położeniem cząstki oczekujemy, że określona będzie również jej energia potencjalna. Reprezentację położeniową operatora potencjału łatwo obliczyć:

$$\langle x | \hat{V} | x' \rangle = V(x') \langle x | x' \rangle = V(x') \delta(x - x') = V(x) \delta(x - x').$$

Klasyczne wartości energii potencjalnej dla różnych położen cząstki są wartościami własnymi omawianego operatora.

Podobnie łatwo można pokazać, że operator energii kinetycznej działa w reprezentacji położen według schematu

$$\rightarrow \langle x | \hat{E}_{kin} | x' \rangle \langle x' | \Psi \rangle = \int dx' \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} \delta(x - x') \right] \Psi(x') = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x).$$

Należy odróżniać abstrakcyjne operatory działające w przestrzeni Hilberta od ich reprezentacji, np.

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

choć na ogół **operatorem pędu** nazywa się operator $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ zapominając, że jest to tylko jego reprezentacja (jedna z możliwych). W dalszej części wykładu zdarzy się nam to jeszcze wielokrotnie.

ZADANIE

Udowodnić, że iloczyn skalarny dwóch wektorów $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$ należących do przestrzeni Hilberta można wyrazić za pomocą całki

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \overline{\Phi(x)} \Psi(x) dx.$$

ZADANIE

Nie wychodząc poza reprezentację położeń udowodnić, że operatory pędu, energii kinetycznej i położenia są hermitowskie.

ZADANIE

Obliczyć położeniowe reprezentacje następujących **komutatorów**:

$$[\hat{V}, \hat{x}], [\hat{x}, \hat{p}], [\hat{E}_{kin}, \hat{x}], [\hat{E}_{kin}, \hat{p}], [\hat{V}, \hat{p}], [\hat{H}, \hat{x}], [\hat{H}, \hat{p}].$$

Przykład:

Obliczmy komutator $[\hat{x}, \hat{p}]$:

$$[\hat{x}, \hat{p}] \Psi \rightarrow -i\hbar x \partial_x \Psi(x) + i\hbar \partial_x \{x \Psi(x)\} = i\hbar \Psi(x).$$

W tym szczególnym przypadku wynik nie zależy więc od reprezentacji (jest liczbą $i\hbar$). Dlaczego operator, którego działanie polega na mnożeniu przez liczbę, wygląda tak samo w każdej reprezentacji?

ZADANIE

Przeanalizować zagadnienie degeneracji operatora energii kinetycznej poprzez wskazanie bazy złożonej z wektorów własnych tego operatora. Jaki operator można dołączyć do operatora energii kinetycznej w celu usunięcia tej degeneracji?

ZADANIE

Niech operator \hat{V} odpowiada pewnemu sferycznie symetrycznemu potencjałowi niezależnemu od czasu. Czy operator ten jest zdegenerowany?

ZADANIE

1. Pokazać bezpośrednim rachunkiem, że wektory własne operatora energii jednowymiarowego **oscylatora harmonicznego**, których położeniowe reprezentacje znaleźliśmy w rozdziale 2 (przykład 4)

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

przypisane różnym wartościom własnym, są ortogonalne.

2. Znormalizować funkcje falowe oscylatora.

Wskazówki:

Pokazać, że współczynniki rozkładu funkcji (tzw. funkcji tworzącej)

$S(\xi, s) = e^{-s^2 + 2s\xi}$ na szereg potęgowy względem zmiennej s

$$S(\xi, s) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{H_k(\xi)}{k!} s^k$$

są wielomianami Hermite'a (por. str. 32). W tym celu skorzystać z oczywistych związków

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial \xi} &= 2sS = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{H_k(\xi)}{k!} 2s^{k+1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{H_k'(\xi)}{k!} s^k, \\ \frac{\partial S}{\partial s} &= (-2s + 2\xi)S = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{H_k(\xi)}{k!} (-2s + 2\xi)s^k = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{H_k(\xi)}{(k-1)!} s^{k-1}, \end{aligned}$$

dla wyprowadzenia wzorów

$$H_k' = 2kH_{k-1},$$

$$H_{k+1} = 2\xi H_k - 2kH_{k-1}.$$

Obliczyć całkę

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-s^2 + 2s\xi} e^{-t^2 + 2t\xi} e^{-\xi^2} d\xi$$

i na tej podstawie rozwiązać obydwie punkty wymienione w temacie zadania.

$$\text{Stała normalizacyjna wynosi } N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}.$$

Równoległe do reprezentacji położeń używa się **reprezentacji pędów**. Wektor $|\Psi\rangle$ rozłożony w bazie wektorów własnych operatora pędu

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \langle p|\Psi\rangle dp = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \Psi(p) dp$$

ujawnia pędową funkcję falową $\Psi(p)$.

ZADANIE

Napisać zestawienie pędowych reprezentacji operatorów położenia, pędu, energii kinetycznej i potencjalnej.

Napisać równanie Schrödingera w reprezentacji pędów.

ZADANIE

Niech $\Psi(x) = \langle x|$ oznacza położeniową funkcję falową pewnego wektora $| \rangle$ należącego do przestrzeni Hilberta i niech wektor ten będzie unormowany, czyli niech $\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\Psi}(x) \Psi(x) dx = 1$. Pokazać, że w takim wypadku pędowa funk-

cja falowa $\Phi(p) = \langle p|$ spełnia analogiczny związek $\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\Phi}(p) \Phi(p) dp = 1$.

Jakie twierdzenie o transformatach Fouriera można stąd wyprowadzić?

Podamy teraz kilkanaście wzorów zapowiadanych w przypisie 1 na str. 49. Niektóre z nich są oczywiste, wyprowadzenie pozostałych jest pożytecznym ćwiczeniem.

* Wektor stanu odpowiadający fali płaskiej, zapisany w reprezentacji położenia (znormalizowany tak, aby średnio jedna cząstka przypadała na jednostkę objętości):

$$\begin{aligned} |\Psi_{\vec{p},E}(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} | \Psi_{\vec{p},E}(t) \rangle d^3x = \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{x}\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-Et)} d^3x \\ &= e^{\frac{-i}{\hbar}Et} \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{x}\rangle e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3x = e^{\frac{-i}{\hbar}Et} \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{x}\rangle \Psi_{\vec{p}}(\vec{x}) d^3x, \end{aligned}$$

* położeniowa funkcja falowa wektora własnego operatora pędu (znormalizowana – dla odmiany – do trójwymiarowej delty Diraca):

$$\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}},$$

* trójwymiarowa transformata Fouriera

$$\Psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3k$$

służąca do wyrażenia położeniowej reprezentacji wektora w przestrzeni Hilberta przez jego reprezentację pędową

$$|\vec{x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{p}\rangle e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3p,$$

* transformacja odwrotna do poprzedniej

$$\Phi(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3x,$$

prowadząca do wzoru

$$|\vec{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{x}\rangle e^{\frac{-i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3x,$$

* iloczyn skalarny wektora własnego operatora położenia przez wektor własny operatora pędu (czyli element "macierzy" przejścia od reprezentacji pędowej do położeniowej) – por. jeden z poprzednich punktów:

$$\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}},$$

* iloczyn skalarny dwóch wektorów własnych operatora pędu...

$$\langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{p}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar} \vec{x} \cdot (\vec{p}' - \vec{p})} d^3x = \delta^3(\vec{p} - \vec{p}'),$$

...i operatora położenia

$$\langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{x}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} d^3p = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}'),$$

* rozkład wektora własnego operatora położenia w bazie złożonej z wektorów własnych operatora pędu

$$|\vec{x}\rangle = |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \int |\vec{p}\rangle e^{\frac{-i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} d^3p,$$

* reprezentacja położeniowa operatora pędu

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} | \hat{\vec{p}} | \vec{x}' \rangle &= \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \hat{\vec{p}} | \vec{p}' \rangle \langle \vec{p}' | \vec{x}' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \vec{p}' \delta^3(\vec{p} - \vec{p}') e^{\frac{-i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{x}'} d^3p d^3p', \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} d^3p = \frac{-i\hbar}{(2\pi\hbar)^3} \int \vec{\nabla}_{\vec{x}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} d^3p = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \end{aligned}$$

$$\hat{\vec{p}} |\Psi\rangle \rightarrow \text{przechodzimy do reprezentacji} \rightarrow$$

$$= -i\hbar \int d^3x' \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \vec{\nabla}_{\vec{x}'} \Psi(\vec{x}') = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{x}} \Psi(\vec{x}),$$

* położeniowa reprezentacja operatora położenia...

$$\langle \vec{x} | \hat{\vec{x}} | \vec{x}' \rangle = \vec{x}' \langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle = \vec{x}' \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') = \vec{x} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}'),$$

... i sposób działania tej reprezentacji

$$\langle \vec{x} | \hat{x} | \vec{x}' \rangle \langle \vec{x}' | \Psi \rangle = \int d^3 \vec{x}' [\vec{x} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}')] \Psi(\vec{x}') = \vec{x} \Psi(\vec{x}),$$

* reprezentacja położeniowa operatora potencjału

$$\langle \vec{x} | \hat{V} | \vec{x}' \rangle = V(\vec{x}') \langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle = V(\vec{x}') \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') = V(\vec{x}) \delta^3(\vec{x} - \vec{x}'),$$

* reprezentacja położeniowa operatora energii kinetycznej (w działaniu na funkcję falową)

$$\rightarrow \langle \vec{x} | \hat{E}_{kin} | \vec{x}' \rangle \langle \vec{x}' | \Psi \rangle = \int d^3 x' \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}'} \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \right] \Psi(\vec{x}') = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} \Psi(\vec{x}),$$

* iloczyn skalarny dwóch wektorów z przestrzeni Hilberta obliczany w reprezentacji położeń

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \overline{\Phi}(\vec{x}) \Psi(\vec{x}) d^3 x,$$

* i w końcu komutator operatora i -tej składowej wektora położenia z operatorem j -tej składowej pędu (obliczony w reprezentacji położeń)

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] \Psi \rightarrow -i\hbar x_i \partial_{x_j} \Psi(\vec{x}) + i\hbar \partial_{x_j} \{x_i \Psi(\vec{x})\} = i\hbar \delta_{ij} \Psi(\vec{x}).$$

Zwróćmy uwagę na to, że komutator ten jest liczbą, czyli nie zależy od reprezentacji. Jak wobec tego przedstawia się zagadnienie degeneracji tego operatora? Czy operator ten jest hermitowski?

6

MOMENT PĘDU

W mechanice klasycznej moment pędu cząstki punktowej o pędzie \vec{p} , obliczany względem ustalonego punktu O , definiuje się jako iloczyn wektorowy wektora położenia \vec{r} (opartego o ten punkt) i wektora pędu

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

Podobnie postępuje się w mechanice kwantowej. Rozważmy trzy operatory działające w przestrzeni Hilberta, zwane **operatorami orbitalnego momentu pędu**

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

$$\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z,$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x,$$

które w reprezentacji położeń, w działaniu na funkcje zmiennych x, y, z , mają postać

$$\hat{L}_x \rightarrow -i\hbar(y\partial_z - z\partial_y),$$

$$\hat{L}_y \rightarrow -i\hbar(z\partial_x - x\partial_z),$$

$$\hat{L}_z \rightarrow -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x).$$

Jak wiemy, dla operatorów hermitowskich \hat{A} i \hat{B} działających w tej samej przestrzeni wektorowej, dowodzi się następującego twierdzenia: warunkiem koniecznym i wystarczającym istnienia **kompletu wspólnych wektorów własnych** tych operatorów jest, aby znikał komutator $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Pod określeniem "komplet" kryje się tu zbiór wektorów rozpinających całą przestrzeń Hilberta.

W mechanice kwantowej twierdzenie to ma bezpośrednie znaczenie fizyczne, ponieważ taki wspólny komplet wektorów własnych odpowiada zbiorowi stanów, w których obydwie obserwabla mają określone wartości.

W mechanice klasycznej wszystkie trzy składowe momentu pędu są zawsze określone. Inaczej jest w mechanice kwantowej, o czym przekonamy się obliczając komutatory operatorów $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k, \quad i, j, k = 1, 2, 3.$$

Komutatory te nie znikają, z czego wynika, że nie istnieje komplet wspólnych wektorów własnych dowolnych dwóch (i tym bardziej – trzech) składowych momentu pędu. (Nie znaczy to, że nie mogą istnieć pojedyncze wspólne wektory własne dwóch niekomutujących obserwabi – chodzi o k o m p l e t.)

ZADANIE

Udowodnić, że suma dwóch operatorów hermitowskich jest operatorem hermitowskim a ich iloczyn (czyli złożenie) jest hermitowski pod warunkiem, że operatory komutują.

Definiujemy **operator kwadratu momentu pędu** \hat{L}^2 :

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

Z ostatniego zadania wynika, że wszystkie operatory zdefiniowane wyżej są hermitowskie.

ZADANIE

Pokazać że $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, i = 1, 2, 3.$

Znikanie komutatorów $[\hat{L}^2, \hat{L}_i]$ oznacza oczywiście, że istnieją wspólne komplety wektorów własnych kwadratu momentu pędu i wybranych składowych (dla każdej z tych trzech par oddzielny komplet!). Naturalną metodą poszukiwania wspólnych wektorów własnych i wartości własnych zdefiniowanych wyżej operatorów \hat{L}^2 i (na przykład) \hat{L}_z jest rozwiązanie odpowiednich równań różniczkowych — równań własnych dla operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Zanim do tego przejdziemy, zapoznamy się z pewnym ogólnym rozumowaniem¹, które pozwala dowiedzieć się prawie wszystkiego o widmie dowolnej trójki operatorów hermitowskich $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$, spełniających właściwe dla momentu pędu relacje komutacji $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$.

¹Średniawa B., "Mechanika kwantowa", PWN, Warszawa 1988.

Oznaczmy wartości własne operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z – odpowiednio – przez J^2 i J_z , a ich wspólne unormowane wektory własne oznaczmy na razie przez $|J^2, J_z\rangle$, czyli

$$\begin{aligned}\hat{J}^2|J^2, J_z\rangle &= J^2|J^2, J_z\rangle, \\ \hat{J}_z|J^2, J_z\rangle &= J_z|J^2, J_z\rangle.\end{aligned}$$

Łatwo pokazać, że wektory $|J^2, J_z\rangle$ są zarazem wektorami własnymi operatora $\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$

$$(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2)|J^2, J_z\rangle = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)|J^2, J_z\rangle = (J^2 - J_z^2)|J^2, J_z\rangle.$$

Wartości własne $J^2 - J_z^2$ są nieujemne, co wynika z następującego rozumowania:

Iloczyn skalarny wektora $(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)|J^2, J_z\rangle$ przez siebie musi być liczbą nieujemną. Na mocy hermitowskości operatorów \hat{J}_x i \hat{J}_y możemy ten kwadrat skalarny napisać w postaci

$$\begin{aligned}0 &\leq \langle J^2, J_z | (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) | J^2, J_z \rangle \\ &= \langle J^2, J_z | \{ \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] \} | J^2, J_z \rangle.\end{aligned}$$

Postępując podobnie z wektorem $(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)|J^2, J_z\rangle$ otrzymujemy nierówność

$$\begin{aligned}0 &\leq \langle J^2, J_z | (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) | J^2, J_z \rangle \\ &= \langle J^2, J_z | \{ \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] \} | J^2, J_z \rangle.\end{aligned}$$

Dodając obydwie nierówności stronami i dzieląc przez dwa otrzymujemy

$$0 \leq \langle J^2, J_z | (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) | J^2, J_z \rangle = \langle J^2, J_z | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) | J^2, J_z \rangle$$

$$= (J^2 - J_z^2) \langle J^2, J_z | J^2, J_z \rangle = J^2 - J_z^2,$$

z czego wynika, że $J^2 \geq J_z^2$

Nierówność ta wydaje się oczywista: moduł wektora momentu pędu powinien być niemniejszy od modułu jego rzutu na oś z . Dalsza analiza zweryfikuje jednak ten związek: okaże się, że mechanika kwantowa przewiduje w tym miejscu silną, a nie słabą nierówność — w opisie kwantowym moment pędu nie może się ustawić zupełnie równoległe do zadanego kierunku.

Oznaczmy teraz dwa operatory, których użyliśmy przed chwilą:

$$\hat{J}_x + i\hat{J}_y \equiv \hat{J}_+,$$

$$\hat{J}_x - i\hat{J}_y \equiv \hat{J}_-.$$

ZADANIE

Pokazać, że **operatory** \hat{J}_+ i \hat{J}_- zachowują wartość kwadratu momentu pędu ale podnoszą i obniżają rzut momentu pędu na oś z o wartość stałej Plancka, czyli że zachodzą związki:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \{ \hat{J}_+ | J^2, J_z \rangle \} &= J^2 \{ \hat{J}_+ | J^2, J_z \rangle \}, \\ \hat{J}^2 \{ \hat{J}_- | J^2, J_z \rangle \} &= J^2 \{ \hat{J}_- | J^2, J_z \rangle \}, \\ \hat{J}_z \{ \hat{J}_+ | J^2, J_z \rangle \} &= (J_z + \hbar) \{ \hat{J}_+ | J^2, J_z \rangle \}, \\ \hat{J}_z \{ \hat{J}_- | J^2, J_z \rangle \} &= (J_z - \hbar) \{ \hat{J}_- | J^2, J_z \rangle \}. \end{aligned}$$

Z powyższego wynika, że

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ | J^2, J_z \rangle &= | J^2, J_z + \hbar \rangle', \\ \hat{J}_- | J^2, J_z \rangle &= | J^2, J_z - \hbar \rangle'. \end{aligned}$$

Wektory opisane dwoma ostatnimi wzorami mogą być (i na ogół są) znormalizowane inaczej, niż do jedynki, co zaznaczono primem.

ZADANIE (wynik tego zadania będzie potrzebny dopiero w dalszej części wykładu)

Znaleźć normę $\left\| \hat{J}_{\pm} |J^2, J_z\rangle \right\|$ wektorów $\hat{J}_{\pm} |J^2, J_z\rangle$.

Rozważmy teraz dowolny wektor $|J^2, J_z\rangle$. Działajmy na niego wielokrotnie operatorem \hat{J}_+ . Otrzymamy kolejno wektory odpowiadające coraz większej wartości własnej operatora \hat{J}_z . Oznacza to, że dla pewnej wartości całkowitej parametru k_1 , wektor $\hat{J}_+^{k_1} |J^2, J_z\rangle$ będzie jeszcze wektorem własnym operatora \hat{J}_z do wartości własnej nie większej niż dodatni pierwiastek z J^2 , ale równocześnie spełniona będzie nierówność $J_z + (k_1 + 1)\hbar > +\sqrt{J^2}$. Musimy teraz pogodzić dwa warunki, jakie na mocy powyższych rozważań winien spełniać wektor $\hat{J}_+^{(k_1+1)} |J^2, J_z\rangle$:

1° winien on spełniać równanie

$$\hat{J}_z \left\{ \hat{J}_+^{(k_1+1)} |J^2, J_z\rangle \right\} = [J_z + (k_1 + 1)\hbar] \left\{ \hat{J}_+^{(k_1+1)} |J^2, J_z\rangle \right\},$$

2° dla dowolnie unormowanego wspólnego wektora własnego operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z zachodzi opisana wyżej nierówność między wartościami własnymi, której to nierówności nie spełniają już liczby J^2 i $(J_z + (k_1 + 1)\hbar)^2$.

Łatwo zrozumieć, że obydwie te warunki mogą być spełnione tylko wtedy, jeżeli

$$\hat{J}_+^{(k_1+1)} |J^2, J_z\rangle = |\text{wektor zerowy}\rangle.$$

Podobnie jest, gdy na wektor $|J^2, J_z\rangle$ zadziałamy wielokrotnie operatorem \hat{J}_- . Okaże się wtedy, że dla pewnej liczby naturalnej k_2 , wektor $\hat{J}_-^{k_2} |J^2, J_z\rangle$ jest jeszcze wektorem niezerowym (do jakich wartości własnych?) a wektor $\hat{J}_-^{(k_2+1)} |J^2, J_z\rangle$ jest wektorem zerowym.

Serię wektorów, które uzyskamy, ilustruje poniższy diagram, na którym wektor wyjściowy $|J^2, J_z\rangle$ zaznaczono pionową strzałką:

$$\begin{array}{ccccccc} & \xleftarrow{k_1 \text{ kroków}} & & \downarrow & & \xrightarrow{k_2 \text{ kroków}} & \\ |J^2, J_{z_{\max}}\rangle & , \dots , & |J^2, (J_z + \hbar)\rangle & , & |J^2, J_z\rangle & , & |J^2, (J_z - \hbar)\rangle & , \dots , & |J^2, J_{z_{\min}}\rangle \end{array}$$

Powyższe wnioski możemy zapisać w postaci następujących wzorów:

$$\begin{aligned} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{k_1}|J^2, J_z\rangle &= |\text{wektor zerowy}\rangle, \\ (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)^{k_2}|J^2, J_z\rangle &= |\text{wektor zerowy}\rangle. \end{aligned}$$

Pierwszy z nich pozwala napisać:

$$(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{k_1}|J^2, J_z\rangle = |\text{wektor zerowy}\rangle,$$

co po krótkim rachunku daje

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{k_1}|J^2, J_z\rangle = |\text{wektor zerowy}\rangle,$$

czyli

$$\left[J^2 - (J_z + k_1\hbar)^2 - \hbar(J_z + k_1\hbar)\right](\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{k_1}|J^2, J_z\rangle = |\text{wektor zerowy}\rangle.$$

Skoro jednak – jak przyjęliśmy wcześniej – wektor $(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{k_1}|J^2, J_z\rangle$ jest wektorem niezerowym, to

$$J^2 - (J_z + k_1\hbar)^2 - \hbar(J_z + k_1\hbar) = 0.$$

Drugi związek – po zastosowaniu analogicznej procedury – prowadzi do wniosku, że

$$J^2 - (J_z - k_2\hbar)^2 + \hbar(J_z - k_2\hbar) = 0.$$

Odejmując stronami dostaniemy po przekształceniach

$$[2J_z + \hbar(k_1 - k_2)](k_1 + k_2 + 1) = 0,$$

czyli

$$2J_z + \hbar(k_1 - k_2) = 0 \quad \text{albo inaczej} \quad J_z + \hbar k_1 = -(J_z - \hbar k_2).$$

Dowiedzieliśmy się w tej chwili, że — przy ustalonej wartości kwadratu momentu pędu — maksymalny rzut momentu pędu na wybrany kierunek jest równy modułowi rzutu minimalnego, przy czym

$$J_z = \hbar \frac{k_2 - k_1}{2}.$$

Oznacza to, że wartości własne operatora składowej momentu pędu przybierają wartości $m\hbar$, gdzie m jest całkowite lub półowkowe, bo $k_2 - k_1$ jest całkowite.

Zauważmy, że powyższy wynik uzyskaliśmy opierając się wyłącznie na relacjach komutacji spełnianych przez trzy operatory składowych momentu pędu, bez odwoływania się do definicji samych operatorów. Może się więc okazać, że nasz wynik jest zbyt ogólny i że dla operatorów momentu pędu zdefiniowanych na początku tego rozdziału obowiązują jakieś dodatkowe warunki ograniczające widmo tych operatorów. Tak właśnie jest w istocie: znajdując funkcje własne operatorów orbitalnego momentu pędu przekonamy się, że parametr m dla operatora składowej (na przykład \hat{L}_z) może przybierać tylko wartości całkowite. Półowkowe wartości własne składowych momentu pędu realizowane są przez inną obserwabłą, zwaną spinem, której składowe również spełniają standardowe relacje komutacji ale która nie posiada swojego odpowiednika klasycznego i realizowana jest trójką operatorów działających w innej, niż omawiana dotychczas, przestrzeni Hilberta. Spinowi poświęcimy odrębny rozdział w dalszej części wykładu.

Wracamy do zagadnienia wartości własnych operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z .

Wiemy już, że dla ustalonej wartości własnej J^2 operatora \hat{J}^2 , widmo operatora \hat{J}_z rozciąga się od liczby

$$J_{z_{\max}} = \hbar \frac{k_2 - k_1}{2} + k_1 \hbar = \frac{k_1 + k_2}{2} \hbar \equiv j\hbar$$

do liczby

$$J_{z_{\min}} = \hbar \frac{k_2 - k_1}{2} - k_2 \hbar = -\frac{k_1 + k_2}{2} \hbar = -j\hbar,$$

czyli dla ustalonej wartości własnej J^2 mamy $J_z = m\hbar$, gdzie parametr m może przybierać $2j+1$ wartości:

$$m = -j, -(j-1), -(j-2), \dots, (j-2), (j-1), j.$$

Kierując się intuicją moglibyśmy przypuścić, że wektory własne $|J^2, m\hbar\rangle$ odpowiadające powyższym wartościom własnym operatora \hat{J}_z , będą wektorami własnymi operatora \hat{J}^2 do wspólnej wartości własnej $\hbar^2 j^2$ (kwadrat długości wektora „powinien być” równy kwadratowi maksymalnego rzutu wektora na wybrany kierunek). W mechanice kwantowej jednak intuicja często zawodzi. Wstawiając bowiem wartość własną $J_z = \hbar \frac{k_2 - k_1}{2}$ do odpowiedniego wzoru na poprzedniej stronie dostajemy:

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1),$$

czyli kwadrat momentu pędu jest nieco większy od kwadratu maksymalnego rzutu (por. uwaga u góry strony 66).

Wspólne wektory własne operatorów kwadratu momentu pędu i rzutu momentu pędu na wybrany kierunek, które prowizorycznie oznaczyliśmy przez $|J^2, J_z\rangle$, czyli $|\hbar^2 j(j+1), \hbar m\rangle$, zapisuje się zwyczajowo symbolem $|j, m\rangle$.

Warto zauważyć, że mamy tu do czynienia z przypadkiem degeneracji: określonej wartości własnej kwadratu momentu pędu, wyznaczonej jednoznacznie przez parametr j , odpowiada $(2j+1)$ -wymiarowa podprzestrzeń degeneracji rozpięta na wektorach

$$|j, j\rangle, |j, j-1\rangle, |j, j-2\rangle, \dots, |j, -j\rangle.$$

Komplet wspólnych (dla \hat{J}^2 i \hat{J}_z) wektorów własnych można w sposób uporządkowany zebrać w formie trójkątnej tabeli. W jej kolumnach znajdziemy wektory odpowiadające danej wartości parametru j , a w wierszach wektory o wspólnym parametrze m (poniższa tabelka odpowiada znanej nam przestrzeni Hilberta i operatorom orbitalnego momentu pędu, dla którego parametr j przybiera wartości całkowite):

		$ 2,2\rangle$	
	$ 1,1\rangle$	$ 2,1\rangle$	
$ 0,0\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 2,0\rangle$	\dots
	$ 1,-1\rangle$	$ 2,-1\rangle$	
		$ 2,-2\rangle$	

Tabela może być bez końca rozbudowywana w prawo. Widać z niej jeszcze jedną degenerację: operator \hat{J}_z też jest zdegenerowany, na przykład jest on zdegenerowany w przestrzeni rozpiętej na wektorach wymienionych w powyższej tabeli. Kolejne jej wiersze zawierają bowiem komplety wektorów własnych operatora \hat{J}_z do wspólnej wartości własnej $m\hbar$. Jak widać – każda z tych wartości własnych jest nieskończenie zdegenerowana, ponieważ poziome rubryki są nieskończenie długie².

Parametr j dla orbitalnego momentu pędu zwyczajowo oznacza się symbolem l . Jak już pisaliśmy wyżej, i jak pokażemy za chwilę, parametr l przyjmuje wartości: 0, 1, 2,...

Możemy teraz wrócić do ostatniego zadania i prześledzić, jak rodzi się wektor zerowy we wzorze (na przykład)

$$\left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y\right)^{k_1+1} |J^2, J_z\rangle = |\text{wektor zerowy}\rangle.$$

Rozwiązując wspomniane zadanie otrzymamy wynik

$$\left\| \left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y\right) |J^2, J_z\rangle \right\|^2 = \left(J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \right) \left\| |J^2, J_z\rangle \right\|^2 = J^2 - \left(J_z^2 + \hbar J_z \right) \geq 0.$$

Wyrażenie w nawiasie (odjemna) dla rosnącej wartości J_z może maleć, ale kiedy zacznie rosnąć, to już rośnie monotonicznie. Dlatego powyższy kwadrat normy albo od razu (czyli dla danego J_z) jest równy zeru (i wtedy $k_1 = 0$), albo zerowanie nastąpi dopiero po kilkakrotnym zastosowaniu operatora \hat{J}_+ . Znając rezul-

² W mechanice kwantowej spotykamy jednak przypadki, gdy c a ł a przestrzeń Hilberta rozpięta jest na jednej tylko kolumnie z powyższej tabeli. Operator kwadratu momentu pędu ma w takiej przestrzeni Hilberta tylko jedną wartość własną, a operator J_z nie jest zdegenerowany. Przykładem takiej przestrzeni jest przestrzeń spinu (rozdział 8).

tat poprzednich rozważań widzimy, że nastąpi to wtedy, gdy J_z osiągnie wartość $\hbar j$.

Podobne rozumowanie wiąże się z działaniem operatora \hat{J}_- .

Możemy teraz przystąpić do wyliczenia **funkcji własnych operatorów orbitalnego momentu pędu** \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Z mechaniki klasycznej pamiętamy, że składowa zetowa momentu pędu może być szczególnie prosto zapisana, jeżeli posłużymy się współrzędnymi sferycznymi. Podobnie jest w mechanice kwantowej.

ZADANIE

Znaleźć postać operatorów \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z oraz operatora \hat{L}^2 przystosowanych do działania na funkcje falowe wyrażone we współrzędnych sferycznych.

Rozwiązanie:

Obliczymy operator \hat{L}_z .

Korzystając ze standardowych związków

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta,$$

czyli

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \varphi = \arctg \frac{y}{x}, \quad \theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

obliczamy

$$\begin{aligned} \partial_y &= \frac{\partial r}{\partial y} \partial_r + \frac{\partial \theta}{\partial y} \partial_\theta + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \partial_\varphi \\ &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_x &= \frac{\partial r}{\partial x} \partial_r + \frac{\partial \theta}{\partial x} \partial_\theta + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \partial_\varphi \\ &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned}$$

Podstawiając do wzoru na \hat{L}_z (str. 63) otrzymujemy po krótkim rachunku

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

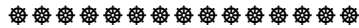
Dla pozostałych dwóch składowych otrzymamy (potrzebna będzie pochodna ∂_z)

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

a dla operatora \hat{L}^2

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



Kolejnym zadaniem jest znalezienie wspólnych funkcji własnych operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z , czyli położeniowych reprezentacji wektorów $|l, m\rangle$. Kształt tych operatorów pozwala przewidzieć, że ich wspólne funkcje własne będą zależały tylko od kątów θ, φ .

Zacniemy od operatora \hat{L}_z . Jego równanie własne

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y(\theta, \varphi) = \hbar m Y(\theta, \varphi)$$

pozwała odtworzyć zależność funkcji $Y(\theta, \varphi)$ od zmiennej φ :

$$Y(\theta, \varphi) \sim e^{im\varphi},$$

gdzie parametr m musi być liczbą całkowitą, bo inaczej funkcja falowa nie spełniałaby relacji

$$Y(\varphi + 2\pi) = Y(\varphi).$$

Funkcja $Y(\theta, \varphi)$ winna również spełniać równanie własne operatora \hat{L}^2 :

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

które możemy uzasadnionym wyżej podstawieniem $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) e^{im\varphi}$ sprowadzić do postaci

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

a po zmianie zmiennych $\cos \theta = w$, do postaci

$$\frac{d}{dw} \left[(1-w^2) \frac{dP(w)}{dw} \right] + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2} \right) P(w) = 0.$$

Można pokazać, że fizycznie zadowalające (skończone na odcinku $-1 \leq w \leq 1$) rozwiązania tego równania istnieją tylko wtedy, gdy $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, gdzie $l = 0, 1, 2, \dots$ i równocześnie $l \geq |m|$. Rozwiązania te noszą nazwę stowarzyszonych funkcji Legendre'a $P_l^m(w)$. Dowodzi się, że:

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

gdzie funkcje $P_l(w)$ są tzw. wielomianami Legendre'a³:

$$P_l(w) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dw^l} (1-w^2)^l.$$

Oczywiście normalizacja wielomianów Legendre'a i – co za tym idzie – stowarzyszonych funkcji Legendre'a nie jest wyznaczona przez (jednorodne) równanie różniczkowe, tylko jest zgodna z pewną tradycją.

³Por. Schiff L. I.: "Mechanika kwantowa", PWN Warszawa 1977 a także Whittaker E. T., Watson G. N.: "Kurs analizy współczesnej", PWN Warszawa 1968.

Funkcje falowe $Y(\theta, \varphi)$ wymagają jeszcze unormowania:

$$Y(\theta, \varphi) = N_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \equiv Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

gdzie stałe normalizujące $N_{l,m}$ mają postać

$$N_{l,m} = \varepsilon \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}},$$

przy czym

$$\varepsilon = \begin{cases} (-1)^m & \text{dla } m > 0 \\ 1 & \text{dla } m \leq 0 \end{cases} \quad \text{czyli} \quad \varepsilon = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}}.$$

Funkcje $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ nazwano funkcjami kulistymi.

Funkcja znakowa ε nie ma oczywiście znaczenia dla poprawnego unormowania funkcji kulistych. Jest ona dołączona w celu spełnienia tzw. konwencji Condon-Schortley'a, o których będzie mowa w rozdziale 11.

Dwie funkcje kuliste $Y_{l,m}$ i $Y_{l',m'}$, gdzie $l \neq l'$ lub $m \neq m'$, jako funkcje własne operatorów hermitowskich do różnych wartości własnych, powinny być ortogonalne. Tak jest w istocie:

$$\int \overline{Y_{l,m}(\theta, \varphi)} Y_{l',m'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}.$$

7

RUCH W POLU O SYMETRII SFERYCZNEJ ATOM WODORU

Rozwiązując zadania z mechaniki klasycznej przekonaliśmy się, że zmienne przestrzenne, których używamy do opisu układu fizycznego, powinny być dopasowane do symetrii charakteryzującej dane pole sił i kształt więzów. Podobnie jest w mechanice kwantowej: właściwy wybór zmiennych przestrzennych znakomicie upraszcza rozwiązywanie równania Schrödingera.

Dlatego równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się w przestrzeni trójwymiarowej, w polu sił o **symetrii sferycznej**, zapiszemy w zmiennych sferycznych:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r,\theta,\varphi} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi).$$

Obliczanie **operatora Laplace'a we współrzędnych sferycznych** jest żmudne, chociaż nieskomplikowane i prowadzi do wzoru:

$$\Delta_{r,\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Równanie Schrödingera przyjmuje więc postać:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}{2m_e r^2} + V(r) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi).$$

W operatorze energii kinetycznej rozpoznajemy człon odpowiedzialny za energię ruchu obrotowego $\frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2}$ (por. operator \hat{L}^2 obliczony w rozdziale 6).

Pierwsza część operatora Hamiltona odpowiada energii kinetycznej ruchu radialnego cząstki.

Z tego, że funkcja potencjału nie zależy od kątów wynika, że operator kwadratu orbitalnego momentu pędu i operatory jego składowych (w szczególności składowej \hat{L}_z) komutują z Hamiltonianem. Wynika z tego z kolei, że istnieje wspólny komplet funkcji własnych Hamiltonianu, kwadratu orbitalnego momentu pędu i jego z-owej składowej.

Próbujemy szukać tych funkcji drogą **separacji** zmiennej radialnej od zmiennych kątowych θ, φ w równaniu Schrödingera, czyli postulujemy następujący kształt rozwiązań

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y(\theta, \varphi).$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}_{\theta, \varphi}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right\} f(r)Y(\theta, \varphi) = Ef(r)Y(\theta, \varphi)$$

i oddzieleniu zmiennej radialnej od zmiennych kątowych dostajemy dwa równania:

- Równanie dla części kątowej, które okazuje się być równaniem własnym operatora \hat{L}^2

$$\hat{L}_{\theta, \varphi}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi).$$

Równaniem tym zajmowaliśmy się w rozdziale 6. Możemy więc napisać tożsamość

$$\hat{L}_{\theta, \varphi}^2 Y_l(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l(\theta, \varphi),$$

w której symbolem $Y_l(\theta, \varphi)$ oznaczyliśmy dowolną kombinację liniową $2l+1$ funkcji kulistych $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ dla m zmieniającego się w granicach $m = -l, \dots, l$. Jeżeli jednak szukamy rozwiązań, które będą zarazem funkcjami własnymi operatora \hat{L}_z , to od razu możemy w roli części kątowej rozwiązania wziąć jedną z funkcji kulistych $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$.

- Równanie dla części radialnej

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) \right\} f(r) = E f(r),$$

którego rozwiązanie zależy oczywiście od kształtu potencjału $V(r)$.

ZADANIE

Rozważyć we współrzędnych sferycznych przypadek cząstki swobodnej $V = 0$. Znaleźć wspólne funkcje własne $\Psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi)$ operatorów energii, \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Wskazówka:

Równanie

$$x^2 f'' + 2x f' + (x^2 - l(l+1)) f = 0$$

posiada rozwiązania nieosobliwe w zerze w postaci tzw. kulistych funkcji Bessela $j_l(x)$ związanych ze zwykłymi funkcjami Bessela o wskaźniku półówkowym $J_{l+\frac{1}{2}}(x)$:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x).$$

Funkcje Bessela są standardowymi funkcjami specjalnymi; wzory na te funkcje można w razie potrzeby znaleźć w każdym podręczniku matematycznych metod fizyki¹.

Rozwiązanie: $\Psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, gdzie $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$.

Do przyszłych zastosowań (rozdział 14) będzie nam potrzebna asymptotyczna postać kulistych funkcji Bessela dla $r \rightarrow \infty$:

$$j_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2ikr} \left[(-i)^l e^{ikr} - i^l e^{-ikr} \right].$$

¹ Np. Byron F., Fuller R., "Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej", tom 2, PWN, Warszawa 1974.

Teoretyczne rozwiązanie zagadnienia poziomów energetycznych w atomie wodoru było spektakularnym sukcesem mechaniki kwantowej. Wartości własne operatora energii dla tego przypadku odnoszą się bezpośrednio do długości fal emitowanych przez wzbudzony atom, ponieważ częstotliwość tego promieniowania wiąże się z energią jego kwantów (por. str. 11) a ta z kolei jest równa różnicy wartości własnych operatora energii elektronu związanego w atomie. Różnice energii własnych obliczono, częstotliwości kwantów promieniowania zmierzono i... okazało się, że wszystko się zgadza.

W zasadzie mamy więc do rozwiązania kolejne zagadnienie z jamą potencjału w przestrzeni trójwymiarowej, w której zadane jest sferycznie symetryczne pole sił opisane potencjałem $V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ odpowiadające kulombowskiemu

przyciąganiu elektronu o ładunku $-e$ i jądra o ładunku Ze (nasz rachunek obejmuje więc też przypadki **jonów wodoropodobnych**, czyli atomów o liczbie atomowej Z pozbawionych wszystkich elektronów, oprócz jednego).

W tym miejscu dokonamy przybliżenia polegającego na zaniedbaniu ruchu jądra. W opisie klasycznym mielibyśmy elektron krążący wokół kilka, kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt tysięcy razy cięższego jądra. Z bardzo dobrym przybliżeniem można by ten ruch opisać jako planetarny ruch elektronu wokół nieruchomego (nieskończenie ciężkiego) jądra, czyli ruch w zadanym polu sił centralnych. Takie samo założenie uczynimy wypisując równanie Schrödingera dla elektronu w kulombowskim polu nieruchomego jądra (na końcu oszacujemy wielkość błędu, jaki powoduje to założenie – por. zadanie na str. 94):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{r,\theta,\varphi} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi).$$

Na podstawie poprzednich rozważań możemy od razu napisać

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

gdzie część radialna funkcji falowej spełnia równanie

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} f(r) = E f(r).$$

Zwróćmy uwagę na to, że skierowaliśmy obliczenia w stronę znalezienia wspólnych funkcji własnych operatorów energii, kwadratu orbitalnego momentu pędu i jego składowej z -owej, czyli postawiliśmy sobie zadanie bardziej ambitne, niż samo tylko znalezienie jakiegokolwiek rozwiązania równania Schrödingera niezależnego od czasu.

Pozostaje nam rozwiązać równanie dla części radialnej. Dokonujemy podstawienia $f(r) = \frac{R(r)}{r}$, które sprowadza równanie radialne do postaci

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \left[\frac{2m_e E}{\hbar^2} + \frac{m_e Z e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Doświadczenie, jakiego nabyliśmy podczas rozwiązywania równania Schrödingera dla studni prostokątnych, pozwala przewidzieć, że stany o energii dodatniej będą się różnić jakościowo od tych o energii ujemnej: tym ostatnim powinny odpowiadać stany związane a tym pierwszym – stany niezwiązane elektronu.

Zacznijmy od energii ujemnych. Przechodzimy do zmiennej bezwymiarowej $\rho = \frac{r}{a}$, co pozwala zapisać równanie radialne w postaci

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \left[\frac{2m_e E a^2}{\hbar^2} + \frac{m_e Z e^2 a}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0,$$

gdzie pod symbolem R rozumiemy funkcję parametru ρ zdefiniowaną jako²

$$R[r(\rho)] \equiv R(\rho). \text{ Kładąc } a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z m_e e^2} \text{ dostajemy równanie}$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 E}{Z^2 m_e e^4} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0$$

czyli

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \beta^2 + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0,$$

gdzie symbolem $-\beta^2$ oznaczono ujemną bezwymiarową liczbę

$$-\beta^2 = \frac{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 E}{Z^2 m_e e^4}.$$

²Jest to niechlujstwo powszechnie popełniane przez fizyków i częściowo usprawiedliwione zasadą wiązania na stałe danego oznaczenia z daną wielkością.

Dla dużych wartości zmiennej ρ równanie to przechodzi w

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \beta^2\right)R = 0 \quad (\text{dla energii dodatnich: } \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \beta^2\right)R = 0),$$

z czego wynika, że rozwiązanie zachowuje się w nieskończoności jak $e^{\pm\beta\rho}$ (dla energii dodatnich, jak $e^{\pm i\beta\rho}$). Z oczywistych powodów odrzucamy rozwiązanie z dodatnim wykładnikiem. Szukamy więc funkcji R w postaci $R(\rho) = F(\rho)e^{-\beta\rho}$, gdzie $F(\rho) = \rho^s \sum_{k=0} b_k \rho^k$ a wykładnik s jest pewną (niekoniecznie naturalną) liczbą³. Obliczamy drugą pochodną funkcji $R(\rho) = e^{-\beta\rho} \sum_{k=0} b_k \rho^{s+k}$

$$R'' = e^{-\beta\rho} \left[\sum_{k=0} b_k (s+k)(s+k-1) \rho^{s+k-2} - 2\beta \sum_{k=0} b_k (s+k) \rho^{s+k-1} + \beta^2 \sum_{k=0} b_k \rho^{s+k} \right]$$

i wstawiamy do równania radialnego otrzymując

$$e^{-\beta\rho} \rho^s \left\{ \sum_{k=0} b_k [(s+k)(s+k-1) - l(l+1)] \rho^{k-2} - 2\sum_{k=0} b_k [\beta(s+k) - 1] \rho^{k-1} \right\} = 0.$$

Powyższy związek powinien być tożsamością, czyli powinno zachodzić

$$\sum_{k=0} b_k [(s+k)(s+k-1) - l(l+1)] \rho^{k-2} - 2\sum_{k=0} b_k [\beta(s+k) - 1] \rho^{k-1} \equiv 0.$$

Przesuwając o jedność wskaźnik sumowania w pierwszej sumie dostajemy stąd

$$\sum_{k=-1} b_{k+1} [(s+k+1)(s+k) - l(l+1)] \rho^{k-1} - 2\sum_{k=0} b_k [\beta(s+k) - 1] \rho^{k-1} \equiv 0,$$

czyli

$$b_0 [s(s-1) - l(l+1)] \rho^{-2}$$

³Ogólne zasady rozwiązywania równań różniczkowych zupełnych drugiego rzędu znaleźć można w podręczniku E. D. Rainville'a p.t. "Intermediate Differential Equations", New York 1964.

$$+\sum_{k=0}\left\{b_{k+1}\left[(s+k+1)(s+k)-l(l+1)\right]-2b_k\left[\beta(s+k)-1\right]\right\}\rho^{k-1}\equiv 0.$$

Wynika stąd, że $s(s-1)-l(l+1)=0$, oraz że

$$b_{k+1}\left[(s+k+1)(s+k)-l(l+1)\right]-2b_k\left[\beta(s+k)-1\right]=0 \quad \forall k=0,1,2,\dots$$

Z pierwszego wyniku, że $s=l+1$, lub $s=-l$ (ponieważ — jak zaraz zobaczymy — współczynnik b_0 nie może być równy zeru). Co więcej — funkcja falowa nie powinna być osobiwa w punkcie $r=0$, czyli pozostaje tylko $s=l+1$. Podstawiając to do drugiego warunku dostajemy związek rekurencyjny wiążący kolejne współczynniki b_k występujące w szeregu

$$b_{k+1}=\frac{2\left[\beta(k+l+1)-1\right]}{(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)}b_k.$$

Współczynnik b_0 jest więc dowolny i decyduje o normalizacji funkcji falowej (bo wszystkie następne są do niego proporcjonalne).

Dla dużych wartości numeratora k , stosunek kolejnych współczynników $\frac{b_{k+1}}{b_k}$ zachowuje się, jak $\frac{2\beta}{k}$. Można pokazać, że jest to równoznaczne z asymptotycznym (dla dużych wartości ρ) zachowaniem rozwiniętej funkcji jak $e^{2\beta\rho}$. Dlatego — podobnie, jak w przypadku oscylatora harmonicznego — musimy doprowadzić do urwania się szeregu, czyli zażądać, aby dla pewnego $k=n_r$ zachodziło

$$\beta(n_r+l+1)=1 \quad \text{czyli} \quad \beta=\frac{1}{(n_r+l+1)}, \quad \text{gdzie } n_r=0,1,2,\dots$$

$$\text{Skoro jednak } \beta^2=-\frac{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2E}{Z^2m_e e^4}, \text{ czyli}$$

$$E=-\frac{Z^2m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\beta^2=-\frac{Z^2m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2(n_r+l+1)^2}$$

to

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2},$$

gdzie $n = n_r + l + 1$ jest tzw. **główną liczbą kwantową** i – jak widać – może przyjmować tylko wartości naturalne (czyli bez zera!). Otrzymaliśmy warunek kwantujący energię, ważny dla wszystkich ujemnych energii. Stan podstawowy

($n = 1$) ma energię $E_1 = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$, a pozostałe, wyższe wartości energii

stanów związanych leżą na osi energii coraz gęściej, z punktem skupienia w punkcie $E = 0$.

ZADANIE

Obliczyć (w elektronowoltach) energię jonizacji atomu wodoru w stanie podstawowym.

$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, \quad \epsilon_0 = 8,9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2},$$

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}$$

Zauważmy, że dla danego n , parametr l może przybierać wartości $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Obliczone na podstawie wzoru rekurencyjnego funkcje $F(\rho)$, i — co za tym idzie — funkcje $R(r)$, numerowane są dwoma parametrami n_r i l albo n i l . Można pokazać, że n_r jest równe liczbie węzłów (zer) radialnej funkcji falowej.

Jesteśmy gotowi do sklasyfikowania tych stacjonarnych stanów związanych elektronu w jonie wodoropodobnym, które są zarazem stanami własnymi operatora orbitalnego momentu pędu i jego rzutu naabrany kierunek. Dla danego n , czyli dla danej wartości własnej energii, kwadrat orbitalnego momentu pędu może przybierać wartości $\hbar^2 l(l+1)$ gdzie $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, a z kolei dla każdej wartości parametru l , rzut orbitalnego momentu pędu może wynosić $L_z = \hbar l, \hbar(l-1), \dots, 0, \dots, -\hbar l$.

ZADANIE

Pokazać, że wymiar podprzestrzeni degeneracji, w rozważanej tu przestrzeni Hilberta, związanej z wartością własną energii E_n , wynosi n^2 .

Degeneracja poziomów energetycznych, o której tu mówimy, może na pierwszy rzut oka wyglądać zaskakująco. W dalszej części wykładu pokażemy formalnie, że degeneracja taka jest często związana z jakąś symetrią potencjału. Już

teraz jednak potrafimy łatwo zrozumieć przyczynę degeneracji poziomów energetycznych względem magnetycznej liczby kwantowej m : zmiana tej liczby (przy ustalonej wartości kwadratu orbitalnego momentu pędu) odpowiadałaby klasycznie zmianie ustawienia przestrzennego orbity elektronu bez zmiany kształtu samej orbity. Skoro więc ruch odbywa się w polu o symetrii sferycznej, to taka zmiana nie powinna rzutować na energię: degeneracja poziomów energetycznych względem liczby magnetycznej jest konsekwencją sferycznej symetrii potencjału.

Skąd jednak bierze się degeneracja względem l ? Pamiętamy, że w mechanice klasycznej dowodzi się związku między **symetrią potencjału i całką ruchu**: każda zauważona symetria owocuje całką ruchu a twierdzenie Noether daje przepis na tę całkę. Niektóre symetrie są łatwe do zauważenia, np. symetria obrotowa, czy translacyjna⁴.

Są jednak też **symetrie ukryte** i często jest tak, że dostrzegamy jakąś całkę ruchu a szukamy symetrii, która jest jej przyczyną. Tak jest na przykład z zachowaniem przestrzennego ułożenia eliptycznej orbity w ruchu cząstki naładowanej wokół ładunku punktowego: na pierwszy rzut oka zupełnie nie widać powodu, dla którego cząstka po wykonaniu pełnego okrążenia po torze wydłużonym wokół przyciągającego centrum, zawsze wstrzeliwuje się dokładnie w tor poprzedniego okrążenia. Za całkę ruchu można tu przyjąć dowolną wielkość odpowiedzialną za ułożenie orbity, np. wektor równoległy do dużej półosi. Jaka symetria jest przyczyną występowania tej całki ruchu?

Pokazano⁵, że występowanie wspomnianej całki ruchu nie wynika z twierdzenia Noether, a jej przyczyna jest ukryta w szczególnej zależności siły od odległości r : tylko oddziaływanie przyciągające kulombowskie/grawitacyjne ($V \sim \frac{1}{r}$)

oraz sferyczny oscylator harmoniczny ($V \sim r^2$) posiadają tę symetrię. Ruch w każdym innym (choćby nawet było sferycznie symetryczne) polu sił nie da na ogół zamkniętej orbity.

Można pokazać, że degeneracja poziomów energetycznych względem liczby kwantowej l jest skutkiem tej samej szczególnej symetrii. Łatwo przewidzieć, że jakiegokolwiek zniekształcenie pola usunie tę symetrię, czyli spowoduje rozszczepienie danego poziomu na kilka poziomów (dokładnie: n poziomów, bo przy danym n , liczba l może przybierać n wartości).

Funkcje falowe wspólnych stanów własnych operatorów energii, kwadratu orbitalnego momentu pędu i jego rzutu oznaczamy symbolem $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{R_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

⁴ Związek między symetriami, całkami ruchu i degeneracją omawiany jest w rozdziale 16.

⁵ Por. Schiff L. I.: „Mechanika kwantowa”, PWN, Warszawa 1977; §30.

Zwyczajowo wartościom głównej liczby kwantowej $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ przypisano odpowiednio litery $K, L, M, N, O, P, Q, \dots$.

Równocześnie dla określenia danej kombinacji głównej liczby kwantowej i kwadratu orbitalnego momentu pędu stosuje się też zwyczajowe oznaczenia, zgodnie z którymi główną liczbę kwantową oznacza się symbolem liczbowym, zaś liczbę l zastępuje symbolem literowym wg schematu:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \rightarrow s, p, d, f, \dots,$$

np. $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ itd.

ZADANIE

Sprawdzić, że pierwszych kilka funkcji falowych atomu wodoru ma postać:

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

$$\Psi_{2,0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta,$$

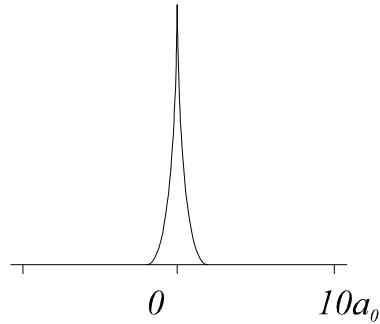
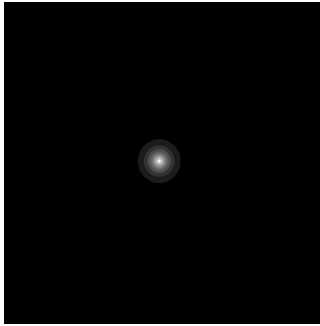
gdzie stała $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,3 \cdot 10^{-11} m$ jest tzw. **promieniem Bohra**. Jest to

wielkość o wymiarze długości, obliczona jeszcze przed odkryciem mechaniki kwantowej w ramach tzw. **modelu Bohra**, w którym pełniła rolę promienia orbity planetarnego ruchu elektronu wokół jądra w stanie o najniższej energii. Dziś pełni ona rolę naturalnej jednostki długości dogodnej dla wyrażania odległości wewnątrzatomowych.

Warto wiedzieć, że model Bohra, chociaż jest fałszywy, przewiduje zupełnie poprawne wartości energii stanów związanych w jonach wodoropodobnych (czyli jonach uzyskanych z dowolnego atomu przez usunięcie wszystkich elektronów oprócz jednego). Dla atomów wieloelektronowych model załamuje się jednak i dlatego ma już dziś znaczenie wyłącznie historyczne.

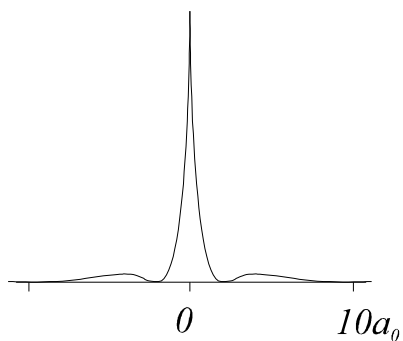
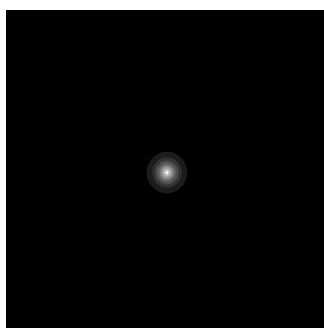
Funkcja falowa $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$ pozwala odtworzyć gęstość chmury ujemnego ładunku odpowiadającej elektronowi w stanie $|n,l,m\rangle$. Dla funkcji wyliczonych w powyższym zadaniu i dla kilku następnych sporządziliśmy diagramy ilustrujące rozkłady kwadratów modułów tych funkcji. Można to uczynić w dwóch wymiarach, ponieważ – jak łatwo sprawdzić – kwadraty modułów wszystkich rozważanych funkcji falowych nie zależą od kąta φ . Powierzchnię każdego z poniższych diagramów należy więc traktować jako dowolny przekrój przestrzeni trójwymiarowej zawierający jądro (środek diagramu) i oś z , jako oś równoległą do dłuższego boku kartki. Gęstość ładunku przedstawiona jest stopniem rozjaśnienia (jaśniejszy odcień odpowiada większej gęstości ładunku). Bok każdego diagramu odpowiada odcinkowi $20a_0$. Warto pamiętać, że rozmiary jądra atomowego są rzędu 10^{-15}m , czyli jądro, naniesione na poniższe rysunki, byłoby kropką o średnicy rzędu 10^{-3}mm .

Dla niektórych stanów (tych, które opisane są sferycznie symetrycznymi funkcjami falowymi), oprócz diagramu dwuwymiarowego zamieszczono funkcyjny wykres zależności kwadratu modułu odpowiedniej funkcji falowej (czyli przestrzennej gęstości ładunku) od odległości od jądra a także – tam, gdzie było to wskazane – diagramy i wykresy odpowiadające modułowi funkcji falowej.



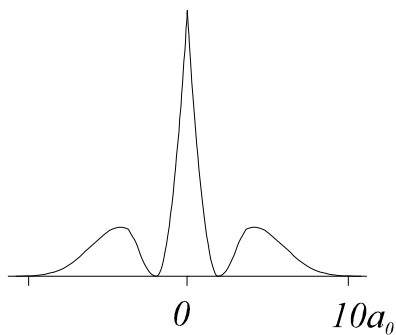
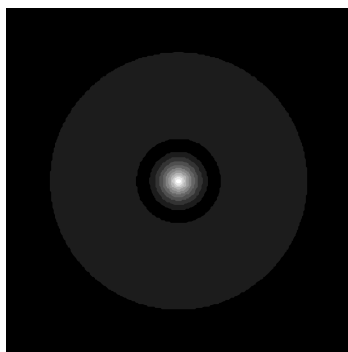
$$|\psi_{100}|^2$$

7. Ruch w polu o symetrii sferycznej Atom wodoru

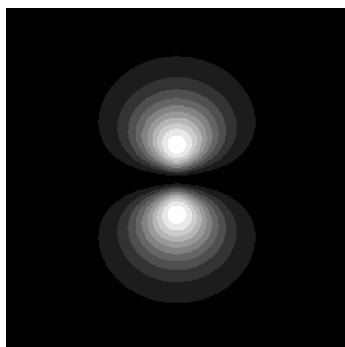


$$|\psi_{200}|^2$$

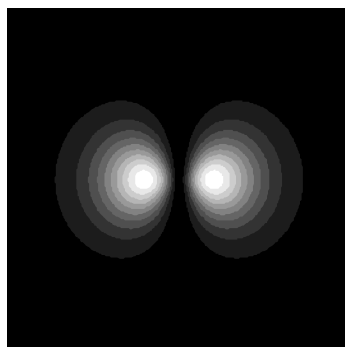
Na wykresie (po prawej) widać, że centralne maksimum gęstości ładunku otoczone jest chmurą sferycznie symetryczną o małej gęstości, której z przyczyn technicznych nie uwidoczniliśmy lewy diagram. Ten sam defekt obciąża diagram dla funkcji $(3,0,0)$. Dlatego poniżej zamieściliśmy diagram i wykres dla modułu (zamiast kwadratu modułu) funkcji falowej, które dają pełniejszy obraz jakościowy przestrzennego rozkładu ładunku.



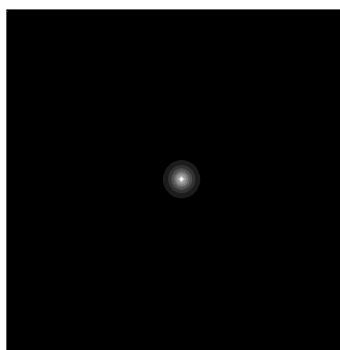
$$|\psi_{200}|$$



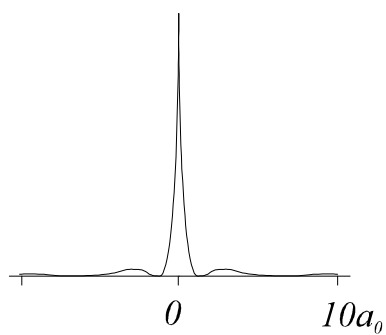
$$|\psi_{2,1,0}|^2$$



$$|\psi_{2,1,\pm 1}|^2$$

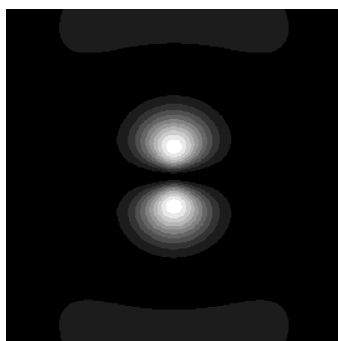
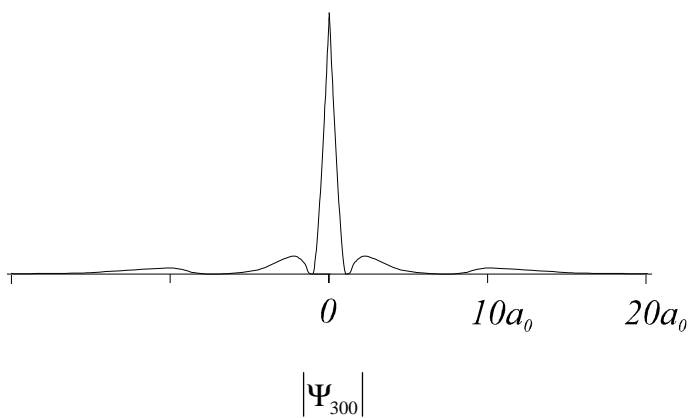
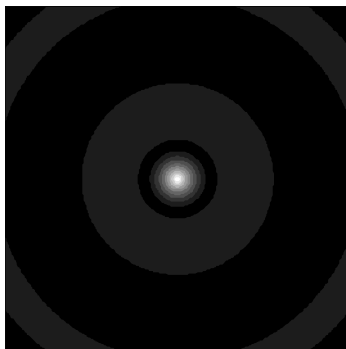


$$|\psi_{300}|^2$$

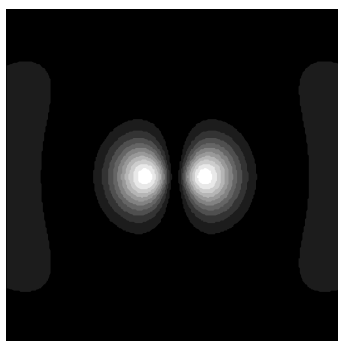


Oprócz chmury centralnej – dwie współśrodkowe sferycznie symetryczne chmury ładunku: wewnętrzna silniejsza i słabsza zewnętrzna. Obydwie są niewidoczne na lewym diagramie, stąd poniższy diagram i wykres, odpowiadające modułowi funkcji falowej (zamiast kwadratu modułu).

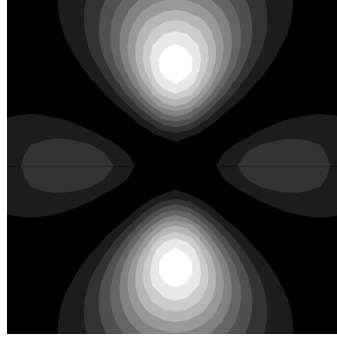
7. Ruch w polu o symetrii sferycznej Atom wodoru



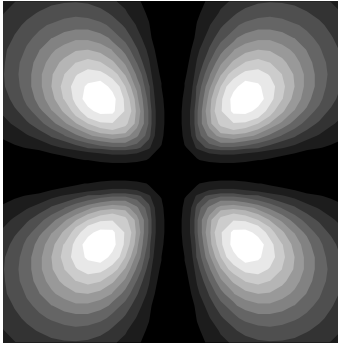
$$|\psi_{310}|^2$$



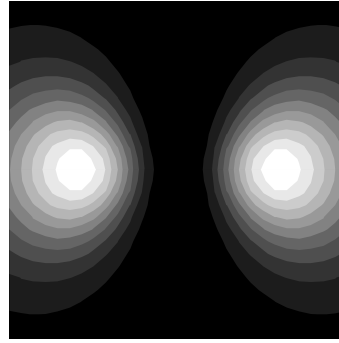
$$|\psi_{311}|^2$$



$$|\psi_{320}|^2$$



$$|\psi_{32\pm1}|^2$$



$$|\psi_{32\pm2}|^2$$

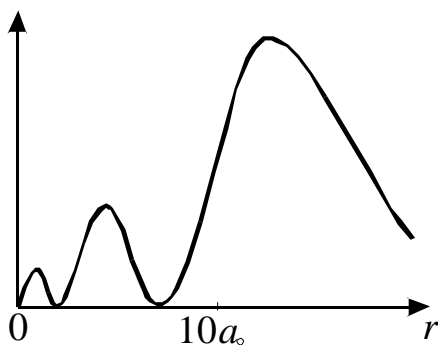
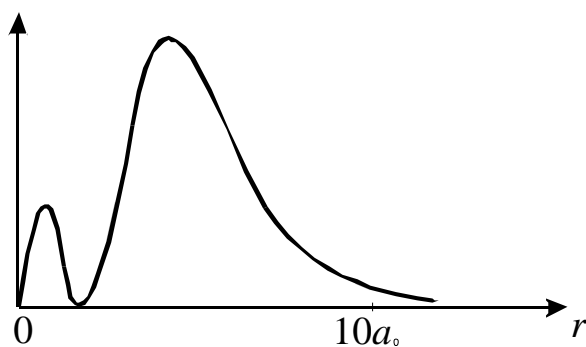
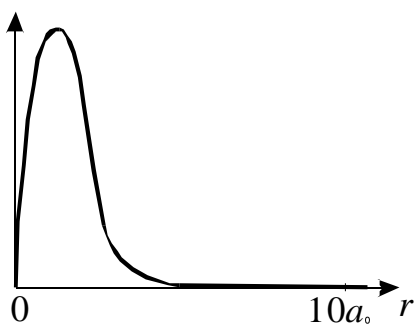
Należy podkreślić, że wszystkie diagramy dwuwymiarowe są przekrojami obiektów trójwymiarowych. Trójwymiarowe wyobrażenie o kształcie chmury ładunku ujemnego wokół jądra uzyskamy obracając diagramem wokół pionowej osi rysunku. Tak więc na przykład w przypadku funkcji Ψ_{100} , Ψ_{200} , Ψ_{300} otrzymamy rozkłady o symetrii sferycznej, funkcja $\Psi_{21\pm1}$ odpowiada rozkładowi podobnemu do leżącego w płaszczyźnie (x, y) torusa o rozmytej powierzchni, a funkcja Ψ_{210} opisuje chmurę ładunku o kształcie dwóch jabłek ustawionych pionowo wzdłuż osi z , szczyłkami do siebie. Wszystkie te funkcje falowe odpowiadają stanom stacjonarnym, tak więc pomimo tego, że niektóre kojarzą się z orbitą (te toroidalne) należy pamiętać, że odpowiadają im wszystkim fale stojące, uformowane wokół jądra, a maksima (minima) funkcji falowych, to strzałki (węzły) tych fal.

Zwraca uwagę podobieństwo chmury ładunku ujemnego dla stanów o zerowym momencie orbitalnym i różnych wartościach głównej liczby kwantowej.

Stany te można sobie wyobrazić jako sferycznie symetryczną falę stojącą, naprzemian odbijającą się od punktu centralnego i ściągana z powrotem po pewnym oddaleniu się od jądra.

ZADANIE

W podręcznikach spotkać można wykresy gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w ustalonej odległości od jądra. Na przykład dla stanów opisanych funkcjami falowymi Ψ_{100} , Ψ_{200} , Ψ_{300} wykresy te mają odpowiednio postać:



Wyjaśnić, na jakiej zasadzie wykresy te nie są sprzeczne z odpowiednimi wykresami przedstawionymi wyżej obok diagramów $|\psi_{100}|^2$, $|\psi_{200}|^2$ oraz $|\psi_{300}|^2$.

ZADANIE

Wyliczając widmo energii atomu wodoru zaniedbaliśmy ruch jądra.

Sprawdzić, co zmieni się w całym wyprowadzeniu, jeżeli potraktujemy jon wodoropodobny jako układ dwóch ciał o masach elektronu m_e i jądra M .

Wskazówka:

Przestrzeń Hilberta takiego układu jest iloczynem tensorowym dwóch przestrzeni Hilberta H_1 i H_2 , po jednej dla każdej cząstki. (Definicję iloczynu tensorowego można znaleźć w rozdziale ósmym.) Bazą w takiej przestrzeni mogą być wektory $|\vec{x}_1\rangle \otimes |\vec{x}_2\rangle$ a funkcje falowe stanów stacjonarnych zależne będą od dwóch trójek zmiennych:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) |\vec{x}_1\rangle \otimes |\vec{x}_2\rangle d^3x_1 d^3x_2.$$

Równanie Schrödingera przyjmie postać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{x}_2} + V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) \right] \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = E \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2).$$

Zauważmy, że operatory energii kinetycznych obydwu cząstek działają każdy w "swojej" przestrzeni Hilberta, podczas gdy operator energii potencjalnej potrafi działać tylko w przestrzeni $H_1 \otimes H_2$.

Wybrać nowe zmienne $\vec{X} = \frac{m_e \vec{x}_1 + M \vec{x}_2}{m_e + M}$, $\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ i pokazać, że

równanie Schrödingera zapisane w tych nowych zmiennych ma postać:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2(M + m_e)} \Delta_{\vec{X}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{x}} + V(|\vec{x}|) \right] \Phi(\vec{X}, \vec{x}) = E \Phi(\vec{X}, \vec{x}),$$

gdzie $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \approx m_e$ oznacza tzw. **masę zredukowaną** układu złożonego z elektronu i protonu.

Zauważmy, że rozwiązując równanie Schrödingera dla atomu wodoru wstawiliśmy do równania masę elektronu w miejsce masy zredukowanej. Możemy teraz sprawdzić, czy przybliżenie to było uzasadnione. Posłużmy temu kolejne zadanie.

ZADANIE

Obliczyć, jaki błąd względny popełnimy w obliczaniu częstotliwości promieniowania każdej linii widmowej wodoru przez zastąpienie masy zredukowanej μ masą elektronu m_e .

Oszacować szerokość linii widmowej " $\Delta \nu$ " wywołaną efektem Dopplera związanym z termicznym ruchem świecących atomów wodoru. Przyjąć, że temperatura wynosi 293 K.

Efekt Dopplera również można powiązać z błędem względnym wyznaczania częstości promieniowania. Porównać go z tym wyznaczonym wyżej i wyciągnąć wnioski.

Można łatwo pokazać, że błąd względny w określeniu różnicy poziomów energetycznych, wynikający z użycia masy elektronu w miejsce masy zredukowanej, jest rzędu stosunku masy elektronu do masy jądra, a więc zaledwie 10^{-3} . Z drugiej strony okaże się, że błąd ten jest wyraźnie większy od błędu związanego z efektem Dopplera. Wynika z tego, że w przypadku wysokiej klasy pomiarów pozwalających dostrzec efekt Dopplera, należy prowadzić rachunki z użyciem masy zredukowanej.

Pozostaje przeanalizować przypadek $E > 0$.

Przeglądając rachunek wykonany dla energii ujemnych (str. 81) zobaczymy, że przejście do energii dodatnich sprowadza się do zastąpienia parametru β wyrażeniem $i\beta$.

Asymptotyczne zachowanie funkcji falowej $e^{\pm i\beta\rho}$ nie uzasadnia już odrzucenia któregośkolwiek ze znaków w wykładniku. Z podobnych przyczyn nie mamy powodu żądać urywania się szeregu, bo suma szeregu nieskończonego nie zmierza teraz do nieskończoności gdy $\rho \rightarrow \infty$. Nie mamy więc warunku kwantującego dla energii: energie cząstek niezwiązanych, czyli nadlatujących z nieskończoności lub odlatujących do nieskończoności, są dowolne. Część rozwiązania proporcjonalna do $e^{-i\beta\rho}$ odpowiada cząstkom nadlatującym z nieskończoności, a proporcjonalna do $e^{i\beta\rho}$ — cząstkom odlatującym do nieskończoności.

Nierelatywistyczna mechanika kwantowa, którą się tu zajmujemy, nie umie opisać zjawiska emisji kwantu pola elektromagnetycznego (fotonu) przez atom w chwili, kiedy elektron "przeskakuje" na niższy poziom energetyczny: w myśl nierelatywistycznej mechaniki kwantowej elektron przebywający na jakimś poziomie opisany jest stanem stacjonarnym (ustalona energia), tak więc przestrzenny rozkład gęstości ładunku związanego z elektronem jest stały w czasie i stan taki jest "wieczny". Jak pamiętamy z elektrodynamiki, stały w czasie rozkład ładunków i prądów nie emituje fali elektromagnetycznej. Gdy elektron zmienia poziom energetyczny (aby ten proces opisać, musielibyśmy wyjść poza nierelatywistyczną mechanikę kwantową), rozkład ładunku ulega zmianie, (rozkład ładunku stanu końcowego jest

inny, niż dla stanu początkowego). Oznacza to, że dokonującej się w atomie „przebudowie” musi towarzyszyć krótkotrwała zależność rozkładu ładunku od czasu. W wyniku tego emitowany jest pakiet fali elektromagnetycznej — foton właśnie. Mierzając jego częstość poznajemy różnicę poziomów energetycznych, co — jak już pisaliśmy na wstępie — umożliwia weryfikację teorii.

Zaprezentowany tu opis dynamiki elektronu w polu punkтового ładunku jądra nie uwzględnia kilku czynników:

1. Jądro atomu posiada pewien własny moment magnetyczny. Elektron "krążąc po orbicie" również wytwarza nieznikający moment magnetyczny. Oddziaływanie tych momentów magnetycznych powinno być uwzględnione w operatorze Hamiltona.

2. Elektron, z przyczyn, o których będziemy mówić w następnym rozdziale, posiada własny moment magnetyczny (nie ten orbitalny, o którym była mowa w punkcie 1, tylko indywidualny moment nie związany z przemieszczaniem się elektronu). Moment ten oddziałuje zarówno z momentem własnym jądra jak i z momentem orbitalnym elektronu.

O tym, jaki to ma wpływ na rzeczywisty wygląd widma atomu, będzie jeszcze mowa w rozdziale 10.

8

SPIN ELEKTRONU

Dalsze rozważania na temat budowy powłok elektronowych w atomach musimy poprzedzić rozdziałem o spinie. **Spin** jest "intymną" cechą cząstki elementarnej, nie znajdującą odpowiednika w świecie makroskopowym. Pisaliśmy już o własnym **momencie magnetycznym elektronu**. Przyczyną istnienia tego momentu jest spin właśnie, który próbujemy sobie wobec tego wyobrazić jako wirowanie elektronu wokół osi przechodzącej przez jego środek. Musimy mieć jednak świadomość, że jest to wyobrażenie naiwne, zwłaszcza, że – jak dotąd – elektron w żadnym doświadczeniu nie pokazał jeszcze swojej ew. rozciągłości przestrzennej, zachowując się jak cząstka punktowa.

Istnienie własnego momentu magnetycznego elektronu ma jednak co najwyżej niewielki wpływ na jego poziomy energetyczne w atomie. Daleko bardziej istotną konsekwencją obecności spinu w elektronie (dokładniej: połówkowej wartości tego spinu) jest tzw. **zakaz Pauliego**, o którym będzie mowa niżej, i który zabrania dwóm elektronom zajęcia identycznej "pozycji" w atomie (czyli nie jest możliwa sytuacja, w której dwa elektrony w atomie opisane są takimi samymi wektorami w przestrzeni Hilberta).

Zanim zajmiemy się samym spinem, wyobraźmy sobie doświadczenie polegające na zanurzeniu świecącej próbki wodoru w polu magnetycznym \vec{B} równoległym do osi z . Na podstawie rozważań o degeneracji poziomów energetycznych (poprzedni rozdział) łatwo przewidzieć, że powinna zostać usunięta degeneracja względem liczby kwantowej l . Tak się dzieje w istocie. Nie koniec jednak na tym: "krążący po orbicie", czyli obdarzony różnym od zera orbitalnym momentem pędu elektron wytworzy moment magnetyczny, który będzie oddziaływał z zewnętrznym polem magnetycznym¹. Możemy więc na tej podstawie przewidzieć, że poziomy energetyczne przypisane głównej liczbie kwantowej będą rozszczepione:

¹Pamiętamy, że oddziaływanie momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ z zewnętrznym polem magnetycznym \vec{B} opisuje potencjał $V = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}$. Pamiętamy też, że klasycznie na płaska pętla z prądem I posiada moment magnetyczny $\vec{\mu} = I\vec{S}$, gdzie \vec{S} jest zorientowaną zgodnie z kierunkiem prądu powierzchnią pętli. Na podstawie powyższego pokazuje się (ciągle w ramach fizyki klasycznej), że energia oddziaływania "pętli z prądem", którą tworzy okrężny ruch punktowego ładunku q zgromadzonego na cząstce o masie m_{cz} , posiadającej orbitalny moment pędu \vec{L} ,

- ze względu na parametr l — okazuje się, że im większa wartość orbitalnego momentu pędu, tym wyżej leży poziom energetyczny;
- każdy z tych poziomów będzie z kolei rozszczepiony ze względu na wartość parametru m odpowiedzialnego za rzut momentu pędu na kierunek pola \vec{B} . Analizując klasyczne rozumowanie zawarte w ostatnim przypisie łatwo odgadnąć, że im większa wartość m , tym wyżej będzie leżał poziom energii, bo elektron ma ładunek ujemny $q = -e$.

Całe powyższe rozumowanie miało charakter czysto intuicyjny. Formalny kwantowy opis pokażemy przy innej okazji (efekt Zeemana); intuicyjny związek między magnetyczną liczbą kwantową i rozszczepieniem poziomów energetycznych będzie nam jednak teraz potrzebny do zrozumienia, w jaki sposób odkryto istnienie spinu elektronu.

Okazało się bowiem, że rozszczepienie poziomów jest dalej idące od tego, które tu opisaliśmy: stwierdzono, że poziomy są dodatkowo jeszcze rozszczepione na dwa. Zrodziło się stąd podejrzenie, że jest to związane z dodatkowym, własnym momentem magnetycznym elektronu, generowanym przez jakiś moment pędu posiadający dwa możliwe rzuty na wybrany kierunek. Rozszczepienie to pojawia się nawet przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, ponieważ wspomniany dodatkowy moment magnetyczny oddziałuje z polem magnetycznym wytworzonym przez „orbitalny” ruch elektronu. Stwierdziliśmy już wcześniej, że teoria dopuszcza możliwość istnienia momentu pędu o dwóch możliwych rzutach: ma to miejsce, jeżeli liczba kwantowa j wynosi $\frac{1}{2}$. Istnieją wtedy dwa ortogonalne wektory własne odpowiadające tej wartości własnej, różniące się rzutem momentu pędu na wybrany kierunek: dla $m = \frac{1}{2}$ i dla $m = -\frac{1}{2}$. Zrodziło się podejrzenie, że elektron ma własny moment pędu i — co może dziwić — wartość tego momentu jest ustalona: jego kwadrat wynosi dla elektronu zawsze $\hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$ (gdyby było inaczej, to wtedy dodatkowe rozszczepienie, o którym mówimy, nie byłoby zawsze podwójne).

Przestrzeń Hilberta, z którą dotychczas mieliśmy do czynienia, odpowiedzialna jest za opis położenia i ruchu cząstki w świecie trójwymiarowym (choć sama przestrzeń jest nieskończeniowymiarowa!). Przestrzeń tę nazywamy **konfiguracyjną przestrzenią Hilberta**. Dla opisanie wewnętrznych stopni swobody cząstki musimy powołać nową przestrzeń Hilberta.

z polem magnetycznym \vec{B} , wynosi $V = -\frac{q}{2m_{cz}} \vec{L} \cdot \vec{B}$, bo — jak łatwo spraw-

dzić — $\vec{\mu} = \frac{q}{2m_{cz}} \vec{L}$.

Zgodnie z ogólną zasadą, przestrzeń ta winna być złożona z wektorów odpowiadających wszystkim możliwym stanom spinowym elektronu. Wiemy już, że wartość kwadratu spinu elektronu jest ustalona. Skoro tak, to szukana przestrzeń będzie dwuwymiarowa: wszystkie możliwe stany spinowe muszą być stanami własnymi operatora \hat{S}^2 do wartości własnej $S^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$, czyli muszą być

kombinacjami liniowymi dwóch wektorów $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ oraz $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$. Wektory te,

jako wektory własne obserwabli, będą prostopadłe w sensie iloczynu skalarnego ustanowionego w tej dwuwymiarowej przestrzeni. Dowolny wektor tej przestrzeni będzie opisany dwoma liczbami, które możemy umownie ustawić w dwuelementową kolumnę stanowiącą reprezentację wektora. Pierwszemu wektorowi bazowemu

$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ odpowiada oczywiście kolumna $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ a wektorowi $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ — kolumna $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, zaś dowolnemu wektorowi $|\rangle = \alpha \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \beta \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ kolumna $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$.

Omawianą przestrzeń (**spinową przestrzeń Hilberta**), oznaczamy symbolem S .

Powinniśmy teraz znaleźć reprezentacje macierzowe operatorów \hat{S}_x , \hat{S}_y ,

\hat{S}_z w bazie złożonej z wektorów $\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ oraz $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$.

Z tego, że jest to baza złożona z wektorów własnych operatora \hat{S}_z do wartości własnych $\frac{\hbar}{2}$ i $-\frac{\hbar}{2}$, wynika, że reprezentacja operatora \hat{S}_z jest postaci

$$\hat{S}_z \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Znajdziemy teraz reprezentacje pozostałych dwóch składowych spinu: \hat{S}_x oraz \hat{S}_y . W tym celu posłużymy się operatorami podnoszenia rzutu spinu $\hat{S}_+ \equiv \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ i jego obniżania $\hat{S}_- \equiv \hat{S}_x - i\hat{S}_y$.

W rozdziale 6 rozwiązywaliśmy zadanie (str.67) polegające na obliczaniu normy wektora, który powstaje z unormowanego wektora $|j, m\rangle$ pod działaniem operatorów podnoszenia i obniżania rzutu momentu pędu. Okazało się, że

$$\|\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle\|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)],$$

co połączone ze wzorami poprzedzającymi wspomniane zadanie pozwala napisać:

$$\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle.^2$$

²Wynik zadania upoważnia nas w zasadzie tylko do napisania związku

$\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle = e^{i\varphi}\hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle$, ale wobec nieokreślenia fazy wektora $|j, m \pm 1\rangle$, możemy włączyć eksponentę do wektora. Przyjęcie fazy $\varphi = 0$ we wszystkich wzorach, o których mowa, jest wykonaniem tzw. **pierwszej konwencji Condon-Shortley'a**. Istotne jest to, że wprowadzenie tej konwencji w odniesieniu do wszystkich tych wzorów (czyli dla wszystkich wektorów $|j, m\rangle$ równocześnie) jest możliwe. Aby to pokazać załóżmy, że wspólne wektory własne operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z wybrano dowolnie, nie dbając o ich fazy (czyli ustalając je przypadkowo). W szczególności niech dotyczy to wektorów $|j, m\rangle$ i $|j, m+1\rangle$. Działając operatorem \hat{J}_+ na wektor $|j, m\rangle$ dostaniemy wtedy na ogół

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

bo faza wektora $\hat{J}_+|j, m\rangle$ jest wyznaczona jednoznacznie przez wektor $|j, m\rangle$ i operator \hat{J}_+ , a faza wcześniej wybranego wektora $|j, m+1\rangle$ jest przypadkowa i musi być uzgodniona odpowiednim czynnikiem $e^{i\varphi}$ z fazą wektora $\hat{J}_+|j, m\rangle$.

Możemy teraz włączyć czynnik $e^{i\varphi}$ do wektora $|j, m+1\rangle$ zapisując

$$e^{i\varphi}|j, m+1\rangle = \underline{|j, m+1\rangle}. \text{ Czy używanie kompletu wektorów } |j, m\rangle \text{ oraz }$$

$$\underline{|j, m+1\rangle} \text{ (zamiast } |j, m\rangle \text{ i } |j, m+1\rangle) \text{ uwalnia nas od czynnika } e^{i\varphi} \text{ przy}$$

przejściach dokonywanych operatorami \hat{J}_+ i \hat{J}_- ? W przypadku operatora \hat{J}_+ -

oczywiście tak. Pozostaje sprawdzić, że operator \hat{J}_- przeprowadza wektor

$$\underline{|j, m+1\rangle} \text{ w wektor } |j, m\rangle \text{ już bez dodatkowego czynnika fazowego. Zaczyna-}$$

Jesteśmy teraz gotowi do wyliczenia dwóch macierzy 2×2 reprezentujących operatory \hat{S}_x oraz \hat{S}_y w bazie złożonej z wektorów $\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \equiv |+\rangle$ i $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |-\rangle$. W tym celu obliczymy reprezentacje operatorów \hat{S}_+ i \hat{S}_- :

$$\begin{aligned}\langle +|\hat{S}_+|+\rangle &= 0, \quad \langle +|\hat{S}_+|-\rangle = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}+1\right)} = \hbar, \\ \langle -|\hat{S}_+|+\rangle &= 0, \quad \langle -|\hat{S}_+|-\rangle = 0,\end{aligned}$$

czyli macierz operatora \hat{S}_+ ma postać $\hat{S}_+ \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, zaś podobnie wyliczona macierz operatora \hat{S}_- przyjmie kształt $\hat{S}_- \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix}$. Stąd już łatwo można wyliczyć poszukiwane reprezentacje:

my od $\hat{J}_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle$ i działamy na obydwie strony operatorem \hat{J}_- :

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

Po lewej stronie dostajemy

$$L = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) |j, m\rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)] |j, m\rangle,$$

$$\text{czyli } \frac{\hbar^2 [j(j+1) - m(m+1)]}{\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m\rangle$$

$\equiv \hbar \sqrt{j(j+1) - (m+1)((m+1)-1)} |j, m\rangle$ bez dodatkowego czynnika fazowego.

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}.$$

Powszechnie stosowane jest oznaczenie $\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i$, gdzie macierzowe reprezentacje trzech operatorów $\hat{\sigma}_i$ mają postać

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

i zwane są **macierzami Pauliego**.

ZADANIE

Operatory orbitalnego momentu pędu i spinu są sobie pokrewne, bo spełniają te same reguły komutacji. Dlaczego więc rozważane przez nas reprezentacje tych dwóch typów operatorów są tak różne: operatory orbitalnego momentu pędu reprezentowane są funkcjami zmiennych przestrzennych i pochodnymi po tych zmiennych (ich wektory własne reprezentowane funkcjami zmiennych przestrzennych) a operatory spinu reprezentowane są macierzami 2×2 (wektory własne — dwuelementowymi kolumnami).

Czy dla operatorów orbitalnego momentu pędu (i ich wektorów własnych) można wskazać reprezentację podobną do tej, jaką wybraliśmy dla operatorów spinu?

Elektron jest więc teraz opisany w dwóch przestrzeniach Hilberta równocześnie: jeśli pytamy o ruch elektronu, jego położenie, orbitalny moment pędu, to zaglądamy do konfiguracyjnej przestrzeni Hilberta H . Jeżeli zaś interesuje nas spin elektronu czy związany z tym spinem własny moment magnetyczny, to za te aspekty istnienia elektronu odpowiedzialny jest wektor w przestrzeni S .

Matematyka zna pojęcie iloczynu tensorowego przestrzeni wektorowych. Okazuje się, że Przyroda wykorzystuje dwie wspomniane przestrzenie wektorowe w formie ich iloczynu tensorowego.

ILOCZYN TENSOROWY DWÓCH PRZESTRZENI WEKTOROWYCH

Rozważmy dwie przestrzenie wektorowe A i B nad wspólnym ciałem liczbowym.

Wektory z przestrzeni A oznaczmy $|a_1\rangle, |a_2\rangle, |a_3\rangle, \dots$, wektory z przestrzeni B oznaczamy $|b_1\rangle, |b_2\rangle, |b_3\rangle, \dots$

Iloczynem tensorowym $A \otimes B$ obydwu przestrzeni nazywamy zbiór wszystkich możliwych par $|a\rangle \otimes |b\rangle$ oraz ich kombinacji liniowych, przy czym:

1. $(|a_1\rangle + |a_2\rangle) \otimes |b\rangle = |a_1\rangle \otimes |b\rangle + |a_2\rangle \otimes |b\rangle,$
2. $|a\rangle \otimes (|b_1\rangle + |b_2\rangle) = |a\rangle \otimes |b_1\rangle + |a\rangle \otimes |b_2\rangle,$
3. $(\lambda|a\rangle) \otimes |b\rangle = |a\rangle \otimes (\lambda|b\rangle) \equiv \lambda(|a\rangle \otimes |b\rangle),$

gdzie λ jest elementem ciała.

UWAGA: Nie każdy wektor z przestrzeni $A \otimes B$ jest postaci $|a\rangle \otimes |b\rangle$. Na przykład wektora $|a_1\rangle \otimes |b_1\rangle + |a_2\rangle \otimes |b_2\rangle$ (gdzie $|a_1\rangle \neq |a_2\rangle, |b_1\rangle \neq |b_2\rangle$) nie da się zapisać w postaci $|a\rangle \otimes |b\rangle$.

Jeżeli wektory $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, |\alpha_3\rangle, \dots, |\alpha_n\rangle$ stanowią bazę w przestrzeni A a wektory $|\beta_1\rangle, |\beta_2\rangle, |\beta_3\rangle, \dots, |\beta_m\rangle$ bazę w przestrzeni B , to wektory $|\alpha_k\rangle \otimes |\beta_j\rangle$ (dla wszystkich możliwych par wskaźników) stanowią bazę w przestrzeni $A \otimes B$. Wynika z tego między innymi, że wymiar iloczynu tensorowego przestrzeni n -wymiarowej przez przestrzeń m -wymiarową wynosi $n \times m$.

Iloczyn skalarny w przestrzeni $A \otimes B$ spełnia wszystkie warunki właściwe dla iloczynu skalarnego i określony jest przepisem:

$$[|\Phi\rangle \otimes |\Psi\rangle] \cdot [|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle] \equiv \langle \Phi | \varphi \rangle \langle \Psi | \psi \rangle,$$

gdzie $|\Phi\rangle, |\varphi\rangle \in A, |\Psi\rangle, |\psi\rangle \in B$.

Wektory opisujące stan elektronu należą do przestrzeni $H \otimes S$. Jako bazę w tej przestrzeni możemy wybrać wektory $|\vec{x}\rangle \otimes |s\rangle$, gdzie w pierwszym czynniku należy wybrać trójkę liczb — współrzędnych wektora wodzącego \vec{x} (czyli tu wybieramy spośród nieskończenie wielu możliwości), a w drugim należy wybrać $s = \frac{1}{2}$ (spin zgodnie z osią z) lub $s = -\frac{1}{2}$ (spin przeciwnie do osi z). Wektor z przestrzeni Hilberta $H \otimes S$ można zapisać jako rozłożony w tej bazie:

$$|\Psi\rangle = \int d^3x \sum_{s=-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \Psi_s(\vec{x}) |\vec{x}\rangle \otimes |s\rangle,$$

gdzie suma przebiega po dwóch wartościach parametru s a interpretacja dwóch funkcji $\Psi_{\pm\frac{1}{2}}(\vec{x})$ jest następująca: $|\Psi_{\pm\frac{1}{2}}(\vec{x})|^2 d^3x$ jest prawdopodobieństwem tego, że elektron znajduje się w elemencie objętości d^3x a rzut jego spinu na wybrany kierunek wynosi $\pm \frac{\hbar}{2}$. Parę funkcji $\Psi_{\pm\frac{1}{2}}(\vec{x})$ wypisuje się niekiedy w postaci kolumny $\begin{pmatrix} \Psi_{\frac{1}{2}}(\vec{x}) \\ \Psi_{-\frac{1}{2}}(\vec{x}) \end{pmatrix}$.

ZADANIE

Czy jeżeli wiemy, że rzut spinu na kierunek osi z wynosi $+\frac{\hbar}{2}$ ("spin równoległy do osi z "), to czy wiemy zarazem, że jego rzut na oś y w tym samym stanie wynosi zero?

Rozłożyć wektor własny operatora \hat{S}_z do wartości własnej $+\frac{\hbar}{2}$ w bazie złożonej z wektorów własnych operatora \hat{S}_y .

Przeanalizujmy związek, jaki zachodzi między spinem elektronu a jego własnym momentem magnetycznym.

Wyobraźmy sobie klasyczny punkt materialny o masie m_{cz} i ładunku q krążący wokół przyciągającego centrum. Związany z tym ruchem moment magnetyczny $\vec{\mu}$ i orbitalny moment pędu pozostają w relacji

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m_{cz}} \vec{L}.$$

Taki sam związek zachodzi dla dowolnej bryły obciążonej ładunkiem i masą i wirującej wokół ustalonej osi pod warunkiem, że rozkłady masy i ładunku są identyczne (czyli, że dla gęstości masy i ładunku zachodzi związek $\rho_q = \alpha \rho_m$ i stała α jest taka sama wewnątrz całej bryły). Gdybyśmy rozciągnęli tę analogię na wirujący elektron, to oczekivalibyśmy, że rzut jego własnego momentu magnetycznego na wyróżniony kierunek przyjmie wartość $\frac{-e}{2m_e} \frac{\hbar}{2}$. Z doświadczenia wynika jednak wartość dokładnie dwa razy większa, a konkretnie, operator energii oddziaływania własnego momentu magnetycznego elektronu z polem magnetycznym \vec{B} okazuje się być równy (por. przypis na str. 97)

$$\hat{H}_{spin} = -\left(\frac{-e\hbar}{m_e} \frac{\hat{\sigma} \cdot \vec{B}}{2}\right) = \frac{e\hbar}{m_e} \frac{\hat{\sigma} \cdot \vec{B}}{2}$$

(tu i wszędzie wyżej przyjęliśmy, że ładunek elektronu wynosi $-e$, czyli że $e > 0$).

Warto wiedzieć, że dopiero relatywistyczna teoria elektronu (oparta na równaniu Diraca) poprawnie przewiduje **własny moment magnetyczny elektronu**.

Spin cząstek ma istotne znaczenie dla struktury wektora stanu opisującego układy wielocząstkowe. Elektron jest cząstką o spinie połówkowym. Z przyczyn, których wyjaśnienie wymagałoby wyjścia poza zwykłą mechanikę kwantową, nie da się zbudować układu fizycznego, w którym dwie identyczne cząstki o spinie połówkowym byłyby w takim samym stanie.

W jednym z wcześniejszych zadań (str. 93) wspomnieliśmy już, że do opisu układu złożonego z kilku oddziaływujących ze sobą cząstek, powołuje się przestrzeń Hilberta będącą iloczynem tensorowym kilku przestrzeni Hilberta, po jednej dla każdej cząstki.

W **atomach wieloelektronowych** współlistnieją ze sobą identyczne, odpychające się elektrony. Rozważmy dla przykładu układ dwóch elektronów, jak w atomie helu. Każdemu z nich przysługuje taka sama przestrzeń Hilberta $H \otimes S \equiv \tilde{H}$. Para elektronów będzie więc opisana w przestrzeni $\tilde{H}_1 \otimes \tilde{H}_2$. Wektory w tej przestrzeni będą kombinacjami liniowymi wektorów $|\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle$, gdzie $|\alpha\rangle \in \tilde{H}_1$ a $|\beta\rangle \in \tilde{H}_2$.

W mechanice kwantowej obowiązuje zasada nierozróżnialności cząstek identycznych. Jeżeli więc na przykład realizowany jest stan, w którym jedna cząstka opisana ma być wektorem $|\Psi\rangle \in \tilde{H}$ a druga innym wektorem $|\Phi\rangle \in \tilde{H}$, to stan tego układu cząstek, należący do przestrzeni $\tilde{H}_1 \otimes \tilde{H}_2$, opisany jest wektorem $|\rangle$, który

- w przypadku cząstek o spinie całkowitym (są i takie, nazwano je **bozonami**) musi być postaci

$$|\rangle = |\Psi\rangle_{\tilde{H}_1} \otimes |\Phi\rangle_{\tilde{H}_2} + |\Phi\rangle_{\tilde{H}_1} \otimes |\Psi\rangle_{\tilde{H}_2};$$

- w przypadku cząstek o spinie połówkowym (**fermionów**) winien mieć postać

$$|\rangle = |\Psi\rangle_{\tilde{H}_1} \otimes |\Phi\rangle_{\tilde{H}_2} - |\Phi\rangle_{\tilde{H}_1} \otimes |\Psi\rangle_{\tilde{H}_2},$$

gdzie na przykład $|\Psi\rangle_{\tilde{H}_1} \in \tilde{H}_1$, zaś $|\Psi\rangle_{\tilde{H}_2} \in \tilde{H}_2$ i jest jego kopią w przestrzeni \tilde{H}_2 . (W obydwu powyższych wzorach nie zadbaliśmy o normalizację).

Dzięki takiej konstrukcji wektorów stanu realizujemy dwie zasady:

1. **Zasadę nierozróżnialności cząstek** (nie sposób powiedzieć która cząstka jest w stanie $|\Phi\rangle$ a która w stanie $|\Psi\rangle$),

2. Zasadę **zakazu Pauliego** dla fermionów. Spróbujmy bowiem wybrać $|\Phi\rangle = |\Psi\rangle$. Otrzymamy od razu $|\rangle \equiv |\text{wektor zerowy}\rangle$.

Opisane wyżej własności symetrii wektorów stanu dla układów wielu bozonów mają bezpośrednie konsekwencje doświadczalne w postaci nadciekłości i nadprzewodnictwa.

Rozważmy bowiem układ złożony z n identycznych bozonów, z których jeden jest w stanie $|a\rangle$, drugi w stanie $|b\rangle$, itd., w końcu ostatni w stanie $|k\rangle$. Wektor **stanu wielobozonego** (oznaczymy go symbolem $|\rangle$) jest elementem przestrzeni $\tilde{H}_1 \otimes \tilde{H}_2 \otimes \dots \otimes \tilde{H}_n$, czyli jest symetryczną kombinacją liniową wektorów postaci $|a\rangle \otimes |b\rangle \otimes \dots \otimes |k\rangle$

$$|\rangle = N \sum |a\rangle \otimes |b\rangle \otimes \dots \otimes |k\rangle \equiv N [\text{Sym}(|a\rangle \otimes |b\rangle \otimes \dots \otimes |k\rangle)],$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich $n!$ permutacjach, a liczba N zapewnia właściwą normalizację. We wszystkich wzorach przestrzegamy zasady, zgodnie z którą w każdym iloczynie tensorowym wektorów występują one w takiej kolejności, w jakiej ustawione są przestrzenie Hilberta w zapisie iloczynu $\tilde{H}_1 \otimes \tilde{H}_2 \otimes \dots \otimes \tilde{H}_n$.

Przykład ($n = 2$):

$$|\rangle = N(|a\rangle \otimes |b\rangle + |b\rangle \otimes |a\rangle),$$

gdzie w składniku $|a\rangle \otimes |b\rangle$ zachodzi $|a\rangle \in \tilde{H}_1$, $|b\rangle \in \tilde{H}_2$, zaś w składniku $|b\rangle \otimes |a\rangle$ mamy $|b\rangle \in \tilde{H}_1$, $|a\rangle \in \tilde{H}_2$. Łatwo pokazać, że w szczególnym przypadku, gdy $\langle a|b\rangle = 0$, mamy $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Dla n cząstek odpowiednia suma zawiera $n!$ składników.

Rozważmy teraz układ złożony z jednego bozonu w stanie $|a\rangle$, wybierzmy dowolny stan $|1\rangle$ i obliczmy prawdopodobieństwo P tego, że wykonując odpowiedni pomiar identyfikujący, znajdziemy nasz układ jako będący w stanie $|1\rangle$

$$P = |\langle 1|a\rangle|^2.$$

Założmy dalej, że zrealizowany jest układ $(n+1)$ -cząstkowy, złożony z samych bozonów, opisany takim oto wektorem stanu:

$$|\rangle = N[\text{Sym}(|a\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle)].$$

Każdy składnik symetrycznej sumy w nawiasie kwadratowym zawiera n "jedynek", a suma zawiera oczywiście $n+1$ składników różniących się pozycją wektora $|a\rangle$. Obliczmy współczynnik normalizacyjny dla tego przypadku. W tym celu obliczamy kwadrat normy rozważanego wektora (zakładamy, że wektory $|a\rangle$ i $|1\rangle$ są unormowane). Po krótkim rachunku otrzymamy wzór

$$\begin{aligned} \|\rangle\|^2 &= |N|^2 \|\text{Sym}(|a\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle)\|^2 \\ &= |N|^2 \left[(n+1) \langle a|a\rangle \langle 1|1\rangle^n + (n+1)n \langle a|1\rangle \langle 1|a\rangle \langle 1|1\rangle^{n-1} \right]. \end{aligned}$$

Stąd

$$|N|^2 = \frac{1}{(n+1)[1+n\langle a|1\rangle^2]}.$$

Obliczmy teraz prawdopodobieństwo P' tego, że nasz $(n+1)$ -cząstkowy układ znajdziemy w stanie $|1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle \equiv |1 \otimes 1 \otimes \dots \otimes 1\rangle$ (mamy tu $n+1$ "jedynek", sumowanie symetryzacyjne jest niepotrzebne, a stała normalizacyjna N wynosi jeden), to znaczy prawdopodobieństwo tego, że wszystkie bozony znajdziemy w stanie $|1\rangle$:

$$\begin{aligned} P' &= \left| \langle 1 \otimes 1 \otimes \dots \otimes 1 | \rangle \right|^2 = |N|^2 \left| \langle 1 \otimes 1 \otimes \dots \otimes 1 | \text{Sym}(a \otimes 1 \otimes 1 \otimes \dots \otimes 1) \rangle \right|^2 \\ &= |N|^2 (n+1) \langle a|1\rangle^2 = \frac{(n+1) \langle a|1\rangle^2}{(n+1)[1+n\langle a|1\rangle^2]} = \frac{(n+1) \langle a|1\rangle^2}{1+n\langle a|1\rangle^2}. \end{aligned}$$

Porównajmy prawdopodobieństwa P i P' .

$$\frac{P'}{P} = \frac{(n+1)}{1+n|\langle a|1\rangle|^2}.$$

Założmy teraz, że $|\langle a|1\rangle|^2 \ll 1$. Oznacza to, że $P \ll 1$, czyli że jest bardzo małe prawdopodobieństwo odnalezienia stanu $|1\rangle$ w stanie $|a\rangle$. Jeżeli jednak $(n+1)$ -szy bozon w stanie $|a\rangle$ "dołącza się do licznego towarzystwa n bozonów", które są wszystkie w stanie $|1\rangle$, to prawdopodobieństwo tego, że znajdziemy go wraz z innymi w stanie $|1\rangle$ może być od prawdopodobieństwa P wielokrotnie większe:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{P'}{P} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n+1}{1+n|\langle a|1\rangle|^2} = |\langle a|1\rangle|^{-2} \gg 1,$$

albo jeżeli nierówność $|\langle a|1\rangle|^2 \ll 1$ jest tak "mocna", że przy danym n również $n|\langle a|1\rangle|^2 \ll 1$, to

$$\frac{P'}{P} = \frac{n+1}{1+n|\langle a|1\rangle|^2} \sim n+1$$

i ta właśnie formuła jest ważna dla rozważań statystycznych dotyczących układów wielu bozonów.

Sprawdźmy jeszcze, jak zachowuje się samo prawdopodobieństwo P' dla ustalonej wartości $|\langle a|1\rangle|^2$ i dla dużej wartości n (czyli dla układu wielu cząstek).

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P' = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(n+1)|\langle a|1\rangle|^2}{1+n|\langle a|1\rangle|^2} = 1,$$

czyli prawdopodobieństwo znalezienia rozważanego układu w stanie $|1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle$ jest dla dostatecznie dużych n bliskie jedności, chociażby stan $|a\rangle$ bardzo różnił się od stanu $|1\rangle$.

Opisany tu "owczy pęd" układów wielobozonowych jest przyczyną takich zjawisk, jak nadciekłość i nadprzewodnictwo.

Nadciekłością nazwano zjawisko zaniku lepkości w niektórych cieczach doprowadzonych do dostatecznie niskiej temperatury.

Lepkość — jak wiemy — jest skutkiem wymiany energii następującej między cząsteczkami cieczy należącymi do sąsiednich warstw cieczy płynących z róż-

nymi prędkościami (na przykład w pobliżu ściany naczynia). Cząsteczki będące w różnych stanach a stykające się ze sobą, przekazują sobie energię przyczyniając się do jej rozpraszania: podtrzymywanie przepływu wymaga ciągłego dostarczania energii.

W odpowiednio niskiej temperaturze jednak, kiedy większość cząsteczek jest w stanie podstawowym (odpowiednik stanu $|1\rangle$ występującego w powyższych rachunkach), inne cząsteczki "przyłączają" się do nich — ciecz zaczyna płynąć nie stawiając oporu mechanicznego.

Warunkiem koniecznym wystąpienia zjawiska nadciekłości jest bozonowy charakter cząsteczek cieczy. Warunek ten jest spełniony przez atomy helu³, który staje się nadciekły poniżej temperatury około 2 K.

Nadprzewodnictwo polega na zaniku oporu elektrycznego niektórych przewodników w dostatecznie niskich temperaturach. Narzuca się oczywiście wyjaśnienie podobne do tego, które zastosowano w stosunku do nadciekłości. Natrafiamy tu jednak na zasadniczą trudność w postaci fermionowej natury nośników prądu. Podejrzewano więc, że elektrony w jakiś sposób łączą się w pary (por. przypis 3) i dopiero te pary (jako bozony) podlegają opisanej statystyce. Elektrony są jednak cząstkami odpychającymi się. Dopiero w roku 1957 pokazano⁴, że elektrony deformują wokół siebie siatkę krystaliczną w taki sposób, że w wyniku tej deformacji elektrony przyciągają się. (Podobnie oddziałują "na siebie" przyciągająco dwie ciężkie kulki położone na poziomej napiętej błonie.) Okazuje się że dla odległości wielokrotnie większej, niż odległość węzłów siatki krystalicznej, oddziaływanie to zaczyna przeważać nad odpychaniem kulombowskim. Przyciąganie, o którym mowa, wraz z odpychaniem elektrostatycznym dają łączne oddziaływanie, którego potencjał ma płytkie minimum, co w dostatecznie niskiej temperaturze owocuje stanami związanymi (tzw. pary Coopera). Pary te — jako bozony — mogą już zachowywać się podobnie, jak atomy helu nadciekłego — ich przepływ odbywa się w sposób uporządkowany, bez strat energii.⁵

Rozważmy teraz **stany wielofermionowe**. (Oznaczenia — jak dla bozonów.)

Zacznijmy od przykładu trzech fermionów. Stan układu trzech fermionów, z których jeden jest w stanie $|a\rangle \in \tilde{H}$, drugi w stanie $|b\rangle \in \tilde{H}$ a trzeci w stanie $|c\rangle \in \tilde{H}$ opisujemy wektorem

³ Dokładniej – bozonami są atomy ^4He . Wynika to z tego, że z parzystej liczby połówkowych momentów pędu da się złożyć tylko całkowity moment pędu. Reguły składania momentów pędu omówimy w jednym z dalszych rozdziałów.

⁴ J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

⁵ Warto odnotować, że nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1996 otrzymali David Lee, Robert Richardson i Douglas Osheroff za wykazanie istnienia nadciekłego helu ^3He (którego atom jest fermionem). W dostatecznie niskiej temperaturze (0,002 K) atomy ^3He łączą się w pary i próbka helu przechodzi w stan nadciekły.

$$| \rangle = N(|a\rangle \otimes |b\rangle \otimes |c\rangle + |b\rangle \otimes |c\rangle \otimes |a\rangle + |c\rangle \otimes |a\rangle \otimes |b\rangle - |a\rangle \otimes |c\rangle \otimes |b\rangle - |c\rangle \otimes |b\rangle \otimes |a\rangle - |b\rangle \otimes |a\rangle \otimes |c\rangle),$$

co dla stanu n -fermionowego wygodnie jest zapisać w postaci wyznacznika z macierzy $n \times n$ (tzw. **wyznacznika Slatera**)

$$| \rangle = N \begin{vmatrix} |a\rangle_{\tilde{H}_1} & |b\rangle_{\tilde{H}_1} & \cdot & \cdot & \cdot & |k\rangle_{\tilde{H}_1} \\ |a\rangle_{\tilde{H}_2} & |b\rangle_{\tilde{H}_2} & \cdot & \cdot & \cdot & |k\rangle_{\tilde{H}_2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ |a\rangle_{\tilde{H}_n} & |b\rangle_{\tilde{H}_n} & & & & |k\rangle_{\tilde{H}_n} \end{vmatrix}.^6$$

ZADANIE

Poniższe rozumowanie prowadzi do wniosku jawnie sprzecznego z naszą wyniesioną ze szkoły średniej wiedzą o budowie powłok elektronowych w atomach (por. rozdział 10). Według tej wiedzy, na poziomie $n = 1$ mogą w atomie przebywać nie więcej, niż dwa elektrony. Znaleźć błąd w tym rozumowaniu.

Zgodnie z zakazem Pauliego, niemożliwy jest stan wielofermionowy, w którym dwa fermiony byłyby w identycznym stanie jednocząstkowym. W zgodzie z tym zakazem mogłyby jednak istnieć atomy, w których $n > 2$ (chodzi o to, że więcej, niż dwa) elektrony przebywałyby w stanie podstawowym ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$). Wektory stanu tych elektronów mogłyby być następujące⁷:

Poszukiwany stan trójfermionowy jest elementem przestrzeni $\tilde{H}_1 \otimes \tilde{H}_2 \otimes \tilde{H}_3$, gdzie $\tilde{H}_i = H_i \otimes S_i$. W przestrzeni konfiguracyjnej H (której kopiami są przestrzenie H_1 , H_2 i H_3), wybieramy wektor $|\Psi_{1,0,0}\rangle$ odpowiadający stanowi podstawowemu jonu wodoropodobnego zaś w przestrzeniach S_1 , S_2 i S_3 wybieramy odpowiednio trzy wektory

⁶ W przypadku, gdy wektory $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ są parami ortogonalne, współczynnik

$$N = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

⁷ Na użytek tego zadania zakładamy, że każdy z elektronów oddziałuje tylko z jądrem, „nie widząc” pozostałych dwóch elektronów (co oczywiście jest nieprawdą, ale nie w tym rzecz).

$$\begin{aligned}
|s_1\rangle_{s_1} &= \alpha_1|+\rangle_{s_1} + \beta_1|-\rangle_{s_1}, \\
|s_2\rangle_{s_2} &= \alpha_2|+\rangle_{s_2} + \beta_2|-\rangle_{s_2}, \\
|s_3\rangle_{s_3} &= \alpha_3|+\rangle_{s_3} + \beta_3|-\rangle_{s_3}
\end{aligned}$$

i tworzymy w przestrzeniach \tilde{H}_1 , \tilde{H}_2 i \tilde{H}_3 trzy r ó ż n e wektory, odpowiednio

$$\begin{aligned}
|\Phi_1\rangle_{\tilde{H}_1} &= |\Psi_{1,0,0}\rangle_{H_1} \otimes |s_1\rangle_{s_1}, \\
|\Phi_2\rangle_{\tilde{H}_2} &= |\Psi_{1,0,0}\rangle_{H_2} \otimes |s_2\rangle_{s_2}, \\
|\Phi_3\rangle_{\tilde{H}_3} &= |\Psi_{1,0,0}\rangle_{H_3} \otimes |s_3\rangle_{s_3}.
\end{aligned}$$

Skoro wektory te są różne, to zakaz Pauliego nie zabroni trzem elektronom opisanym tymi wektorami usadowienia się na poziomie podstawowym.

9

WARTOŚCI ŚREDNIE OPERATORÓW

Pomiar jest w mechanice kwantowej zagadnieniem o wiele bardziej skomplikowanym, niż w fizyce klasycznej, gdzie sprowadza się do rozwiązania określonych problemów technicznych.

W podejściu klasycznym powiemy: zamierzamy zmierzyć określoną wielkość fizyczną układu. Jeżeli tylko rozważana wielkość fizyczna ma sens w odniesieniu do danego obiektu fizycznego, to pytanie o jej wartość jest zawsze sensowne, a udzielenie dokładnej odpowiedzi na to pytanie wymaga tylko odpowiedniej pomysłowości i precyzji pomiarowej.

Pokażemy teraz, że struktura mechaniki kwantowej nakłada istotne, fundamentalne ograniczenia na możliwości pomiaru wielkości fizycznych.

Wiemy już, że wartości własne operatorów odpowiadających wielkościom fizycznym są jedynymi możliwymi wynikami pomiarów tych wielkości.

Niech stan wybranego układu fizycznego opisany będzie w ustalonej chwili wektorem $|\Psi\rangle$ należącym do przestrzeni Hilberta. Zamierzamy zmierzyć wielkość fizyczną \hat{A} w tym stanie.

Jeżeli stan $|\Psi\rangle$ jest stanem własnym operatora \hat{A} do wartości własnej a , czyli jeżeli

$$\hat{A}|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle,$$

to odpowiednio starannie przeprowadzony pomiar da w wyniku liczbę a . Podkreślamy: dokładność pomiaru jest tu kwestią *t e c h n i c z n ą*.

Sprawa wygląda zupełnie inaczej, gdy wektor $|\Psi\rangle$ nie jest wektorem własnym operatora \hat{A} , a tak właśnie jest, gdy operator i stan nie są do siebie specjalnie dobrane: "większość" wektorów przestrzeni Hilberta to *n i e* są stany własne wybranego operatora. Tak więc w przypadku, gdy wektor $|\Psi\rangle$ nie jest stanem własnym operatora \hat{A} , rezultat pomiaru nie jest przesądzony. Pomimo tego pozostaje w mocy zasada, że w wyniku pomiaru wykonanego na układzie fizycznym możemy dostać tylko jedną z wartości własnych operatora \hat{A} . Zachodzi więc pytanie, która to z wartości własnych będzie wynikiem pomiaru.

Wszystko wskazuje na to, że pytanie to, postawione przed wykonaniem pomiaru, jest pozbawione sensu. Na przykład cząstka uwięziona w studni potencjału

może z różnym prawdopodobieństwem znajdować się w różnych punktach wewnątrz studni. Pytanie o to, gdzie "naprawdę" jest cząstka (w roli operatora \hat{A} wystąpi tu operator położenia \hat{x}) nie ma sensu. W kontekście tego przykładu mówi się czasem, że "nawet Pan Bóg nie wie, gdzie jest cząstka" albo, że "Stwórca nie odpowiada na głupie pytania".

Przed wykonaniem pomiaru możemy tylko zadać pytanie o prawdopodobieństwo otrzymania w wyniku tego pomiaru określonej wartości własnej. O rozkładzie tych prawdopodobieństw decyduje wektor $|\Psi\rangle$ i dzieje się to na niżej opisanych zasadach.

Jak wiemy, spośród wszystkich wektorów własnych dowolnego operatora hermitowskiego, na przykład rozważanego operatora \hat{A} , można wybrać ortonormalny komplet wektorów $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots$ rozpinający całą przestrzeń Hilberta. (Wektory te — jak już wiemy — mogą być niekiedy numerowane wskaźnikiem ciągłym. W takim przypadku wszystkie poniższe sumowania zastąpi całkowanie.) Rozłóżmy wektor $|\Psi\rangle$ w bazie złożonej z tych wektorów

$$|\Psi\rangle = \hat{I}|\Psi\rangle = \left[\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right] |\Psi\rangle = \sum_i \langle a_i | \Psi \rangle |a_i\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle.$$

Kwadrat modułu zespolonego współczynnika c_i jest **prawdopodobieństwem** tego, że mierząc wielkość fizyczną \hat{A} w stanie $|\Psi\rangle$ uzyskamy w wyniku liczbę a_i .

ZADANIE

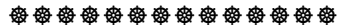
Pokazać, że dla prawidłowej probabilistycznej interpretacji współczynników c_i konieczne jest unormowanie wektora $|\Psi\rangle$.

Rozwiązanie:

Przystępując do pomiaru mamy p e w n o ś ć , że w jego wyniku uzyskamy jedną z wartości własnych operatora \hat{A} . Oznacza to, że powinno zachodzić

$$\sum_i |c_i|^2 = 1.$$

Równocześnie, na mocy ortonormalności wektorów $|a_i\rangle$, kwadrat normy wektora $|\Psi\rangle$ wynosi $\|\Psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2$, c.b.d.o.



Ustaliwszy probabilistyczną interpretację współczynników c_i , możemy w naturalny sposób zdefiniować **wartość średnią** operatora w stanie $|\Psi\rangle$

$$\langle \hat{A} \rangle \equiv \sum_i |c_i|^2 a_i,$$

będącą średnią arytmetyczną wyników fikcyjnej, nieskończonej serii pomiarów obserwabli \hat{A} , dokonanych po kolei na nieskończenie wielu identycznych układach fizycznych, wszystkich przygotowanych w identycznym stanie $|\Psi\rangle$. Przypomnijmy, że taki fikcyjny zbiór identycznie przygotowanych układów fizycznych nazywamy **zespołem statystycznym**. **Interpretacja probabilistyczna** mechaniki kwantowej odnosi się na pewno do zespołu statystycznego. Natomiast relacja, jaka zachodzi pomiędzy wyżej opisaną interpretacją probabilistyczną a p o j e d y n - c z y m obiektem kwantowym jest niejasna: z jednej strony pojęcie "prawdopodobieństwo" odnosi się z natury rzeczy do zespołu statystycznego, a z drugiej, chciałoby się wierzyć, że mechanika kwantowa opisuje też dynamikę pojedynczego układu fizycznego.

Interpretacja probabilistyczna mechaniki kwantowej jest przedmiotem sporów od chwili powstania tej teorii. W opinii autora, nasze kłopoty w tej materii wynikają z tego, że nie znamy pojęcia innego, niż prawdopodobieństwo, które moglibyśmy "podłożyć" pod liczbę $|c_i|^2$. Pojęcie to zapewne istnieje i odnosi się do pojedynczego układu fizycznego, ale jest naturalne tylko w świecie kwantów, do którego nasza intuicja nie sięga i dlatego może być dla nas zakryte na zawsze, podobnie, jak tajemniczą pozostaje prawdziwa natura funkcji falowej.

ZADANIE

- Pokazać, że $\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$.
- Wyprowadzić wzór na wartość średnią operatora zapisaną w reprezentacji położenia.

Zamiast określenia "wartość średnia" używa się czasami nazwy **wartość oczekiwana**, która może być myląca: wartość średnia nie musi się pokrywać z żąd-

nym punktem widma operatora \hat{A} , więc liczba $\langle \hat{A} \rangle$ nie może być na ogół traktowana jako oczekiwany wynik pomiaru.

ZADANIE

Pokazać, że

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

i wskazać klasyczny odpowiednik tego wzoru.

Na tej podstawie pokazać, że dla cząstki w potencjalnym polu sił zachodzi (**twierdzenie Ehrenfesta**):

$$\begin{aligned} \text{a. } \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle, \\ \text{b. } \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \langle \hat{F} \rangle, \end{aligned}$$

gdzie pod symbolem operatora siły \hat{F} kryje się operator, którego położeniowa reprezentacja ma postać: $\langle \vec{x} | \hat{F} | \vec{x}' \rangle = -\delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \text{grad} V(\vec{x})$.

Wskazówka:

Skorzystać z tego, że

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

gdzie na przykład $\langle \dot{\Psi} | \hat{A} | \Psi \rangle$ oznacza iloczyn skalarny wektora $\frac{d}{dt} | \Psi \rangle$ przez wektor $\hat{A} | \Psi \rangle$.

Korzystając dwukrotnie z równania Schrödingera zależnego od czasu otrzymamy oczekiwany wynik. Na tej podstawie, po przejściu do reprezentacji położeń, dowodzimy obydwu części twierdzenia Ehrenfesta.

10 ATOMY WIELOELEKTRONOWE

W rozdziale siódmym pokazaliśmy, jak oblicza się wartości własne energii i funkcje falowe dla jonu wodoropodobnego.

Mogłoby się wydawać, że rozwiązanie podobnego zadania dla **atomu wieloelektronowego** w niczym nie przypomina rezultatów, do jakich doszliśmy w tamtym rozdziale. Każdy elektron zanurzony jest bowiem teraz nie tylko w polu jądra, ale oprócz tego oddziałuje z pozostałymi elektronami niosącymi łącznie ładunek tego samego rzędu, co ładunek jądra i pozostającymi w podobnej odległości. W żadnym wypadku nie można więc traktować pozostałych elektronów jako źródła małego dodatku do oddziaływania wiodącego, rozważonego wcześniej.

Napisanie równania Schrödingera dla układu wielu elektronów oddziałujących ze sobą i z jądrem jest proste.

ZADANIE

Napisać to równanie dla atomu n -elektronowego.

Istotne kłopoty rachunkowe sprawia dopiero jego rozwiązywanie (problem wielu ciał jest nietrywialny także w mechanice klasycznej). Istnieje jednak wiele przybliżonych metod pozwalających na znalezienie widma energii i funkcji falowych dla atomów wieloelektronowych. Metody te, oparte na numerycznych obliczeniach wykonywanych na komputerze, prowadzą do rezultatów zgodnych z danymi doświadczalnymi. Będziemy o nich mówić niżej.

Teraz jednak zajmiemy się najprostszym podejściem do omawianego zagadnienia, polegającym na założeniu, że elektron w atomie wieloelektronowym porusza się w sferycznie symetrycznym polu elektrostatycznym pochodzącym od jądra i od pozostałych elektronów. W ten sposób zagadnienie wielu ciał zostaje zredukowane do problemu jednego punktu materialnego poruszającego się w zadanym polu sił. Założenie o sferycznej symetrii tego pola okazuje się w niektórych przypadkach bliskie rzeczywistości.

W omawianym modelu sferycznie symetryczne pole elektryczne, wytworzone przez ujemnie naładowaną chmurę pozostałych elektronów, ekranuje ładunek jądra, w wyniku czego ten wybrany elektron porusza się w polu o potencjale

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \phi(r). \text{ Pierwsza część tego potencjału odpowiada za oddzia-}$$

ływanie z jądrem, a funkcja $\varphi(r)$ opisuje oddziaływanie elektronu z resztą elektronów.

ZADANIE

Pokazać, że funkcja $\varphi(r)$ jest dodatnio określona. Pokazać, że $\frac{d\varphi}{dr} \rightarrow 0$, gdy $r \rightarrow 0$.

Pokazać, że dla dostatecznie dużych odległości od jądra, potencjał $V(r)$ powinien przechodzić w $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Odrębnym zagadnieniem jest znalezienie funkcji $\varphi(r)$ modelującej oddziaływanie wybranego elektronu z chmurą pozostałych elektronów. Za chwilę wrócimy do tego problemu.

Na razie jednak założmy, że znamy funkcję $\varphi(r)$ i sprawdźmy, co można już na tym etapie powiedzieć o rozwiązaniach równania Schrödingera dla wybranego elektronu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \varphi(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi).$$

W modelu, który przyjęliśmy, potencjał zachował symetrię sferyczną, czyli mamy od razu

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

gdzie funkcja $f(r)$ winna spełniać równanie (por. rozdział 7)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \varphi(r) \right\} f(r) = E f(r).$$

Dla znalezienia funkcji $\varphi(r)$ musielibyśmy znać przestrzenny rozkład ładunków ujemnych związanych z pozostałymi elektronami. Wyobraźmy sobie na chwilę, że oddziaływanie między elektronami jest wyłączone, czyli że każdy elek-

tron jest zanurzony w polu o potencjale $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, co jest równoważne założeniu, że $\varphi(r) = 0$.

ZADANIE

W jaki sposób "ustawia się" elektrony w takim fikcyjnym atomie?

Rozwiązanie:

Dla każdego elektronu obowiązuje identyczne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi(r_i, \theta_i, \varphi_i) = E \Psi(r_i, \theta_i, \varphi_i),$$

czyli elektrony zajmowałyby takie same „pozycje”, jakie są przewidziane dla elektronu w jonie wodoropodobnym. Konstrukcja powłoki elektronowej wymagałaby jeszcze tylko uwzględnienia zakazu Pauliego:

- na poziomie $n = 1$ usadowiłyby się dwa elektrony (różniące się znakiem rzutu spinu), każdy opisany funkcją falową Ψ_{100} ,
- na poziomie $n = 2$ byłoby miejsce dla ośmiu elektronów: dwa elektrony opisane byłyby funkcją falową Ψ_{200} i po dwa funkcjami Ψ_{21-1} , Ψ_{210} i Ψ_{211} .

itd.

W ten sposób zapełniane byłyby coraz wyższe poziomy. Wiemy już, że atom "stara się" mieć możliwie niską energię, w razie czego przenosząc elektrony na ew. wolne niższe poziomy (z emisją kwantu pola elektromagnetycznego). Taki stabilny stan układu, do którego atom zmierza, nazywamy stanem podstawowym.



Opisany tu fikcyjny model atomu wieloelektronowego z jednej strony daje jakościowe wyobrażenie o strukturze powłoki elektronowej a z drugiej może stanowić punkt wyjścia do zbudowania funkcji $\varphi(r)$. Możemy na przykład założyć, że wybrany elektron w atomie realnym "nie widzi" pola elektrycznego wytwarzanego przez elektrony leżące na wyższych poziomach (pamiętamy z elektrostatyki, że np. wewnątrz naładowanej sfery pola nie ma), czyli ważna dla tego elektronu funkcja $\varphi(r)$ opisuje ekranowanie jądra przez elektrony o energiach niższych od energii tego elektronu, który rozważamy. Budowę powłoki elektronowej prowadzimy więc (w wyobraźni i na papierze) od najniższego poziomu, kolejno rozmieszczając elektrony i uwzględniając za każdym razem ekranowanie jądra przez elektrony umieszczone wcześniej. Rzut oka na diagramy przedstawiające gęstości ładunków w

chmurach elektronowych (rozdział 7) pozwala zobaczyć, jak grubego przybliżenia dopuszczamy się zakładając sferyczną symetrię tego ekranowania.

Zakładamy więc, że każdy kolejny (powiedzmy: k -ty) elektron zastaje pole opisane potencjałem $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{(k-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (widać, że rozwiązanie stosownego

równania Schrödingera nie stanowi problemu) a umieszczanie kolejnych elektronów nie zmienia konfiguracji przestrzennej elektronów wstawionych wcześniej.

Dla poprawienia wyliczonych opisanym wyżej prymitywnym sposobem funkcji falowych stosuje się różne metody. Można na przykład obliczyć odpowiadający tym funkcjom i uśredniony po kątach rozkład gęstości ładunku i w polu pochodzącym od takiego sferycznie symetrycznego rozkładu ładunków znajdować poprawione funkcje falowe elektronów, poczynając od elektronów leżących najbliżej jądra a kończąc na peryferyjnych. Jeżeli wielokrotne powtórzenie tej operacji doprowadza do funkcji falowych, które już nie zmieniają się wyraźnie przy kolejnych krokach, to na ogół okazuje się, że obliczone funkcje falowe i odpowiadające im wartości średnie energii są zbliżone do rzeczywistości (**metoda Hartree**).

Na osobne omówienie zasługują **metody wariacyjne**. Na wstępie rozwiążmy zadanie:

ZADANIE

Rozważamy układ fizyczny z operatorem Hamiltona \hat{H} . Niech widmo tego operatora będzie E_1, E_2, E_3, \dots . Wartość energii E_1 odpowiada stanowi podstawowemu.

Rozważmy rzeczywisty funkcjonal określony w przestrzeni Hilberta $F(|\Psi\rangle) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. (Każdemu wektorowi $|\Psi\rangle$ przypisana jest rzeczywista liczba $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$.) Ograniczamy się do unormowanych wektorów $|\Psi\rangle$. Pokazać, że przy takim ograniczeniu funkcjonal ten ma minimum dla wektora $|\Psi_1\rangle$ odpowiadającego stanowi podstawowemu.

Pokazać też, że w ramach podprzestrzeni ortogonalnej do wektora $|\Psi_1\rangle$, rozważany funkcjonal ma minimum dla wektora $|\Psi_2\rangle$ itd.

Rozwiązanie:

Dla wektora $|\Psi_1\rangle$ opisującego stan podstawowy układu mamy

$$F(|\Psi_1\rangle) = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = E_1.$$

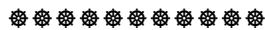
Dla każdego innego unormowanego wektora $|\Psi\rangle = \sum_{i=1} c_i |\Psi_i\rangle$ mamy zaś

$$F(|\Psi\rangle) = \sum_{i=1} |c_i|^2 E_i > \sum_{i=1} (|c_i|^2 E_1) = E_1 \sum_{i=1} |c_i|^2 = E_1 = F(|\Psi_1\rangle),$$

czyli

$$F(|\Psi\rangle) > F(|\Psi_1\rangle)$$

Na tej samej zasadzie wektor $|\Psi_2\rangle$ realizuje minimum funkcjonału w podprzestrzeni ortogonalnej do wektora $|\Psi_1\rangle$, itd.



Prawidłowość, którą opisaliśmy w zadaniu, pozwala na odnajdywanie przybliżeń wektorów własnych operatora Hamiltona. Najpierw należy w przestrzeni Hilberta odszukać wektor minimalizujący funkcjonał $F(|\Psi\rangle)$. Będzie to na pewno stan podstawowy $|\Psi_1\rangle$. Następnie wśród wektorów prostopadłych do wektora $|\Psi_1\rangle$ szukamy wektora minimalizującego ten sam funkcjonał. Będzie to wektor $|\Psi_2\rangle$. Teraz z kolei, wśród wektorów prostopadłych do $|\Psi_1\rangle$ i $|\Psi_2\rangle$ szukamy minimum funkcjonału itd. Zakreślony tu program wcale nie jest łatwo zrealizować. Wektorów minimalizujących rozważany funkcjonał szukamy wszak w nieskończonej wymiarowej przestrzeni. Realizacja programu wymaga szybkich komputerów i zręcznych programistów, którzy muszą zaprojektować taki schemat poszukiwań, aby komputer możliwie szybko znalazł funkcję minimalizującą wartość średnią energii (w praktyce używa się reprezentacji położeń dla wektorów i operatorów, czyli wektory reprezentowane są funkcjami zmiennych przestrzennych a wartości średnie są odpowiednimi całkami po tych zmiennych).

Jeżeli opisaną wyżej metodę stosuje się do atomu wieloelektronowego, to w roli operatora Hamiltona powinien wystąpić operator, którego użyjemy pisząc równanie Schrödingera z pierwszego zadania w tym rozdziale. W praktyce stosuje się uproszczenia polegające np. na tym, że poszczególne elektrony uważa się za zanurzone w sferycznie symetrycznym polu elektrycznym.

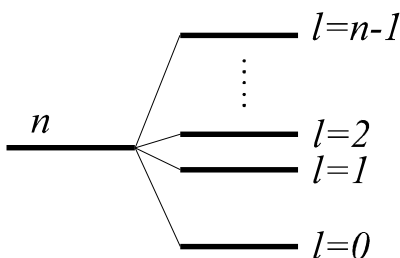
Rozwiązując równanie Schrödingera dla atomu wodoru analizowaliśmy zagadnienie degeneracji poziomów energetycznych. Potencjał oddziaływania elektronu z jądrem jest proporcjonalny do r^{-1} , co skutkuje degeneracją poziomów energetycznych ze względu na liczbę kwantową l . W przypadku atomu wieloelektronowego, ekranowanie ładunku jądra przez ładunki elektronów, chociażby nawet z dobrym przybliżeniem było sferycznie symetryczne, łamie wspomnianą

wyżej symetrię, co z kolei usuwa degenerację: jeżeli na razie pominąć bardziej subtelne efekty, to należy oczekiwać, że poziomy energetyczne atomów wieloelektronowych numerowane będą dwoma liczbami kwantowymi: główną n i parametrem l , czyli że degeneracja energii względem parametru l zostanie usunięta.

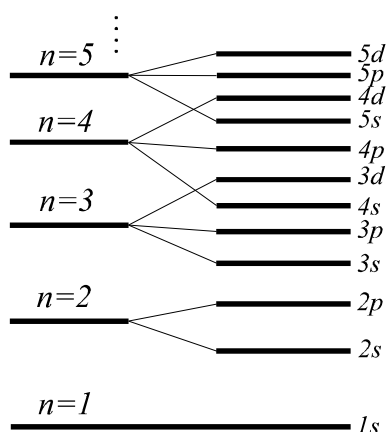
Odnosi się to do sytuacji, kiedy mamy do czynienia z elektronem dodanym do jonu, którego powłoki elektronowe są nam znane. Pozwala to obliczyć kształt chmury elektronowej ekranującej jądro, czyli kształt potencjału efektywnego, zastanego w jonie przez wspomniany wyżej dodawany elektron.

Dodatkowego wyjaśnienia wymaga sens parametru n w takim przypadku. Pamiętamy, że rozwiązując zagadnienie atomu wodoru zdefiniowaliśmy główną liczbę kwantową jako $n = n_r + l + 1$, gdzie liczba n_r decydowała o ilości węzłów radialnej funkcji falowej. Okazuje się, że podobną klasyfikację można wprowadzić w przypadku opisu elektronu poruszającego się w polu potencjału efektywnego: liczba n_r równa jest ilości węzłów a liczba $n = n_r + l + 1$ ogranicza od góry dopuszczalne wartości parametru l : dla danego n , parametr l może przybierać wartości $l = 0, 1, \dots, n-1$, czyli zamiast jednego poziomu E_n , mamy n poziomów odpowiadających wszystkim dopuszczalnym dla danego n wartościom kwadratu orbitalnego momentu pędu. Klasyfikacja ta pomyślana jest w taki sposób, aby przy stopniowym (czysto fikcyjnym) wyłączaniu oddziaływania między elektronami, ich funkcje falowe przybrały postać funkcji wodorowych odpowiadających danym wartościom parametrów n, l, m a poziomy energetyczne $E_{n,l}$ dla danego n i różnych l zbiegły się do poziomu wodoropodobnego E_n .

Okazuje się, że poziomy energetyczne odpowiadające (przy danej wartości parametru n) wyższym wartościom krętu orbitalnego leżą wyżej, co pokazano na schemacie.



Warto wiedzieć, że opisane tu rozszczepienie poziomów w atomach wieloelektronowych może być tak duże że niektóre poziomy odpowiadające niższym wartościom n leżą wyżej od niektórych poziomów przypisanych wyższym wartościom n (patrz diagram).



Jest tak na przykład w atomach potasu, wapnia, miedzi a także innych, cięższych pierwiastkach, co prześledzić można na podstawie poniższej tabeli, która obejmuje pierwszych 40 pierwiastków tablicy Mendelejewa.

W tabeli warto też zwrócić uwagę na gazy szlachetne (liczby atomowe 2, 10, 18, 36), które w ostatniej powłoce zawierają osiem elektronów.

W naszej tabeli nie występują momenty pędu wyższe, niż 2 (poziomy d). Poziom f występuje po raz pierwszy dopiero w 58 Ce (cer). Wyższe momenty pędu, tzn. $l = 4, 5, \dots$ w ogóle w stanach podstawowych nie występują.

Jak już wspomniano wyżej, energia emitowanych przez atom fotonów równa jest różnicy poziomów energii elektronu w atomie między którymi elektron dokonuje przejścia, co pozwala na precyzyjną doświadczalną weryfikację teorii. Nie wszystkie jednak przejścia są dopuszczalne i nie wszystkie są jednakowo prawdopodobne. Obliczanie prawdopodobieństw przejść nie jest możliwe w ramach prezentowanego tu stacjonarnego opisu. Konieczne jest uwzględnienie oddziaływania elektronów z zewnętrznym polem elektromagnetycznym, czyli sięgnięcie do półklasycznych metod opisu (pole elektromagnetyczne zewnętrzne traktowane jest jako klasyczne pole opisane równaniami Maxwella), albo do elektrodynamiki kwantowej. Dopiero w ramach tych teorii można wyjaśnić różnice prawdopodobieństw przejść między różnymi poziomami a także wskazać przejścia zabronione (**reguły wyboru**).

Kolejne istotne modyfikacje pojawiają się, gdy przejdziemy do relatywistycznego opisu oddziaływania elektronu z polem elektromagnetycznym. Znika wówczas degeneracja poziomów energii względem parametru l : nawet w atomie wodoru poziomy odpowiadające danej wartości głównej liczby kwantowej n są rozszczepione na n podpoziomów odpowiadających wartościom $l = 0, 1, \dots, n-1$ (tzw. **struktura subtelna**). Dalsze rozszczepienie poziomów otrzymamy po uwzględnieniu energii oddziaływania momentu magnetycznego elektronów z bardzo słabym momentem magnetycznym jądra (tzw. **struktura nadsubtelna**).

**Konfiguracje powłok pierwszych czterdziestu pierwiastków
tablicy Mendelegiewa**

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d	5s
1 H	1				
2 He	2				
3 Li	2	1			
4 Be	2	2			
5 B	2	2 1			
6 C	2	2 2			
7 N	2	2 3			
8 O	2	2 4			
9 F	2	2 5			
10 Ne	2	2 6			
11 Na	2	2 6	1		
12 Mg	2	2 6	2		
13 Al	2	2 6	2 1		
14 Si	2	2 6	2 2		
15 P	2	2 6	2 3		
16 S	2	2 6	2 4		
17 Cl	2	2 6	2 5		
18 Ar	2	2 6	2 6		
19 K	2	2 6	2 6	1	
20 C	2	2 6	2 6	2	
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2	
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2	
23 V	2	2 6	2 6 3	2	
24 Cr	2	2 6	2 6 4	1	
25 Mn	2	2 6	2 6 5	2	
26 Fe	2	2 6	2 6 6	2	
27 Co	2	2 6	2 6 7	2	
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2	
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1	
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2	
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1	
32 Ge	2	2 6	2 6 10	2 2	
33 As	2	2 6	2 6 10	2 3	
34 Se	2	2 6	2 6 10	2 4	
35 Br	2	2 6	2 6 10	2 5	
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6	
37 Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1
38 Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2
39 Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2
40 Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2

11

SKŁADANIE MOMENTÓW PĘDU

Rozważmy układ fizyczny, dla którego da się określić dwa momenty pędu. Może to być na przykład układ dwóch cząstek, z których każda ma "swoją" orbitalny moment pędu, albo jedna cząstka, dla której oprócz orbitalnego momentu pędu określony jest spin. Już w fizyce klasycznej sytuacja taka upoważnia do zadania pytania o łączny moment pędu całego układu. W rozdziale tym pokażemy, w jaki sposób zadaje się to pytanie w mechanice kwantowej i jaka jest na nie odpowiedź.

W obydwu wymienionych wyżej przypadkach układ opisany jest w przestrzeni Hilberta będącej iloczynem tensorowym dwóch przestrzeni:

- * w pierwszym wypadku mamy iloczyn dwóch konfiguracyjnych przestrzeni Hilberta $H_1 \otimes H_2$,
- * w drugim zaś iloczyn przestrzeni konfiguracyjnej i spinowej $H \otimes S$ (por. rozdział 8).

W każdej z dwóch przestrzeni należących do pary $H_1 \otimes H_2$ lub do pary $H \otimes S$ działa odpowiedni operator momentu pędu.

Rozważmy więc dwie przestrzenie Hilberta A i B oraz działające w nich niezależne operatory momentu pędu $\hat{J}_{1_{x,y,z}}$ i $\hat{J}_{2_{x,y,z}}$. Składowe tych operatorów spełniają właściwe dla operatorów momentu pędu relacje komutacji ¹

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{1_i}, \hat{J}_{1_j}] &= i\epsilon_{ijk} \hat{J}_{1_k}, \\ [\hat{J}_{2_i}, \hat{J}_{2_j}] &= i\epsilon_{ijk} \hat{J}_{2_k}, \end{aligned}$$

przy czym oczywiście

$$[\hat{J}_{1_i}, \hat{J}_{2_j}] \equiv \hat{0}.$$

¹W tym rozdziale będziemy konsekwentnie stosować konwencję $\hbar = 1$.

Tworzymy przestrzeń $A \otimes B$ i w niej definiujemy operatory $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$, czyli operatory $\hat{J}_x = \hat{J}_{1x} + \hat{J}_{2x}$, $\hat{J}_y = \hat{J}_{1y} + \hat{J}_{2y}$, $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$. Operator $\hat{J}_{1k} + \hat{J}_{2k}$ działa na wektory $|a\rangle \otimes |b\rangle$ (gdzie $|a\rangle \in A$, $|b\rangle \in B$) w sposób następujący:

$$(\hat{J}_{1k} + \hat{J}_{2k})|a\rangle \otimes |b\rangle = (\hat{J}_{1k}|a\rangle) \otimes |b\rangle + |a\rangle \otimes (\hat{J}_{2k}|b\rangle).$$

Łatwo pokazać, że operatory \hat{J} są operatorami momentu pędu.

ZADANIE

Pokazać, że operatory \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z} komutują każdy z każdym.

Z twierdzenia udowodnionego w zadaniu wynika, że w przestrzeni $A \otimes B$ musi istnieć komplet wspólnych wektorów własnych operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z} . Są to oczywiście wektory $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \equiv | \rangle$. Mamy bowiem

$$\begin{aligned} \hat{J}_1^2 | \rangle &= j_1(j_1 + 1) | \rangle, \\ \hat{J}_2^2 | \rangle &= j_2(j_2 + 1) | \rangle, \\ \hat{J}_{1z} | \rangle &= m_1 | \rangle, \\ \hat{J}_{2z} | \rangle &= m_2 | \rangle. \end{aligned}$$

Jak wiemy, operatory \hat{J}_1^2 i \hat{J}_{1z} są zdegenerowane: każdej wartości własnej j_1 odpowiada na przykład $(2j_1 + 1)$ wymiarowa podprzestrzeń przestrzeni A , w której wszystkie wektory są wektorami własnymi \hat{J}_1^2 do tej samej wartości własnej $j_1(j_1 + 1)$. Dopiero dołączenie komutującego z \hat{J}_1^2 operatora \hat{J}_{1z} usuwa degenerację: we wspomnianej podprzestrzeni operator \hat{J}_{1z} wybiera jednoznacznie $(2j_1 + 1)$ swoich wektorów własnych do wartości własnych $m_1 = -j_1, \dots, j_1$.² Podobnie jest z parą operatorów \hat{J}_2^2 i \hat{J}_{2z} w przestrzeni B .

² To ostatnie stwierdzenie jest nieściśle. Zauważmy, że np. w reprezentacji położeń operatory orbitalnego momentu pędu działają tylko na zmienne kątowe. Funkcja falowa odpowiadająca wektorowi $|j, m\rangle$ winna być określona w trzech wymiarach, powinna więc także zależeć od zmiennej radialnej. Wynika z tego, że w tym przypadku nawet ustalenie wartości obydwu pa-

Ustalamy wartości własne operatorów \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 : $j_1(j_1 + 1)$, $j_2(j_2 + 1)$. Tym samym w A wybraliśmy $(2j_1 + 1)$ wymiarową podprzestrzeń a w B wybraliśmy $(2j_2 + 1)$ wymiarową podprzestrzeń. W przestrzeni $A \otimes B$ wybraliśmy więc $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ wymiarową podprzestrzeń. Wszystkie wektory tej podprzestrzeni są wspólnymi wektorami własnymi operatorów \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 do wartości własnych — odpowiednio — $j_1(j_1 + 1)$ oraz $j_2(j_2 + 1)$. Omawiana podprzestrzeń jest oczywiście rozpięta na wspomnianych wyżej wektorach $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ dla

$$\begin{aligned} m_1 &= -j_1, \dots, j_1, \\ m_2 &= -j_2, \dots, j_2 \end{aligned}$$

będących wspólnymi wektorami własnymi operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z} . Komplet tych wektorów nazwiemy **starą bazą**.

ZADANIE

Pokazać, że czwórka operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z komutuje (każdy z każdym).

ZADANIE

Pokazać, że operatory \hat{J}^2 i \hat{J}_z wymienione w poprzednim zadaniu działają wewnątrz $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -wymiarowej przestrzeni rozpiętej na wektorach $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$.

Rozwiązanie:

Dla operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 i \hat{J}_z dowód jest trywialny.

Dla operatora \hat{J}^2 sprawa się wyjaśnia po jego przedstawieniu w postaci $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + (\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+})$. Definicję i własności operatorów \hat{J}_+ i \hat{J}_- można znaleźć w rozdziale 6.



rametrów (j, m) nie wybiera jednoznacznie wektora w przestrzeni Hilberta, skoro jego położeniowa funkcja falowa może być jeszcze pomnożona przez dowolną funkcję zmiennej radialnej.

Z twierdzeń dowiedzionych w powyższych dwóch zadaniach wynika, że w wybranej wcześniej przestrzeni degeneracji operatorów \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 musi istnieć komplet $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ wspólnych wektorów własnych operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z . Ten komplet wektorów nazwiemy **nową bazą**. Naszym celem jest znalezienie wektorów nowej bazy, czyli obliczenie współczynników rozwinięcia wektorów nowej bazy w starej bazie (tzw. **współczynników Clebscha-Gordana**)³. W wybranej podprzestrzeni degeneracji operatorów \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 mamy już jedną bazę złożoną z wektorów $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$. Baza ta przypisana jest operatorom \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z} . Teraz wybraliśmy inną czwórkę operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z , które wybiorą inną bazę w omawianej podprzestrzeni (a dokładniej: operatory \hat{J}^2 i \hat{J}_z w inny sposób usuną degenerację pozostawioną przez operatory \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 po ustaleniu ich dwóch wartości własnych, niż uczyniły to operatory \hat{J}_{1z} i \hat{J}_{2z}).

Poszukajmy więc wspólnych wektorów własnych operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z zawartych w przestrzeni degeneracji operatorów \hat{J}_1^2 i \hat{J}_2^2 do wybranych wartości własnych $j_1(j_1 + 1)$ i $j_2(j_2 + 1)$. Pierwszy z tych wektorów odgadniemy: będzie nim jeden z wektorów starej bazy: $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$, który okazuje się również być jednym z wektorów nowej bazy.

Sprawdźmy to. Oczywiście $\hat{J}_z |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle = (j_1 + j_2) |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$.

Z operatorem \hat{J}^2 jest trudniej:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle &= (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle \\ &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + (\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+})] |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle \\ &= [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2j_1j_2 + 0] |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle \\ &= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle. \end{aligned}$$

Sprawdziliśmy więc, że wektor $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$ jest wspólnym wektorem własnym operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z do wartości własnych — odpowiednio — $j_1(j_1 + 1)$, $j_2(j_2 + 1)$, $(j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)$, $j_1 + j_2$. Wektory nowej bazy zapisujemy zwykle symbolem $|j_1, j_2, j, m\rangle$ albo w skrócie $|j, m\rangle$. W naszym przypadku $j = j_1 + j_2$, $m = j_1 + j_2$.

³ Procedura ta nosi roboczą nazwę **składania momentów pędu**.

Znaleźliśmy więc pierwszy współczynnik Clebscha-Gordana. Skoro bowiem

$$|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle,$$

to odpowiedni współczynnik Clebscha-Gordana, czyli iloczyn skalarny wektora $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$ przez wektor $|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ wynosi 1.

Współczynnik C-G jest iloczynem skalarnym wektora starej bazy przez wektor nowej bazy. W podręcznikach można spotkać kilka różnych oznaczeń dla tych współczynników, np.:

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle, \langle m_1, m_2 | j, m \rangle, C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}.$$

Odpowiednie rozwinięcie ma więc na przykład następującą postać

$$|j, m\rangle = \sum_{\substack{m_1 = -j_1, \dots, j_1 \\ m_2 = -j_2, \dots, j_2 \\ m_1 + m_2 = m}} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle.$$

(Warto już teraz zastanowić się, dlaczego w każdym składniku sumy musi zachodzić $m = m_1 + m_2$, albo inaczej: dlaczego współczynniki C-G $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$, dla których ten warunek nie zachodzi, są równe zero?)

Operatory \hat{J}_+ i \hat{J}_- działają wewnątrz rozważanej podprzestrzeni rozpiętej na wspólnych wektorach własnych operatorów \hat{J}_1^2 , \hat{J}_2^2 , \hat{J}^2 i \hat{J}_z (nie wyprowadzają poza tę przestrzeń), co łatwo sprawdzić. Działając wielokrotnie operatorem \hat{J}_- na wektor $|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ dostaniemy więc serię $2(j_1 + j_2) + 1$ wektorów (łącznie z tym pierwszym):

$$\begin{aligned} & |j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle, \\ & |j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle, \\ & \vdots \\ & |j_1, j_2, j_1 + j_2, -(j_1 + j_2)\rangle \end{aligned}$$

w postaci kombinacji liniowych wektorów starej bazy $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$.

Obliczmy te wektory dla $j_1 = 1$, $j_2 = \frac{1}{2}$.

$$|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle.$$

Zanim podziałamy na ten wektor operatorem \hat{J}_- , musimy przypomnieć sobie zadanie w rozdziale 6, w którym obliczyliśmy normy wektorów $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$:

$$\|\hat{J}_\pm |j, m\rangle\|^2 = (J^2 - J_z^2 \mp J_z) \| |j, m\rangle \|^2 = j(j+1) - m(m \pm 1).$$

Działamy teraz operatorem \hat{J}_- na wektor $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$:

$$\sqrt{\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}} |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{2-0} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot (-\frac{1}{2})} |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,$$

czyli

$$|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.$$

Oznacza to, że $\langle 1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}$ oraz że $\langle 1, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}$.

Działając jeszcze dwukrotnie operatorem \hat{J}_- otrzymamy kolejne dwa wektory

$$|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |1, -1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,$$

$$|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = |1, -1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.$$

ZADANIE

Wypisać wszystkie współczynniki C-G ukryte w obliczonych trzech wektorach.

Wyliczyliśmy $2(j_1 + j_2) + 1$ wektorów nowej bazy. Jest ich za mało, bo $2(j_1 + j_2) + 1$ jest mniejsze od $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, czyli od liczby wymiarów podprzestrzeni, w której pracujemy. Szukamy reszty wektorów.

Popatrzmy na naszą podprzestrzeń z punktu widzenia operatora \hat{J}_z . Wszystkie wektory starej bazy są przypadkowo wektorami własnymi operatora \hat{J}_z :

$$\hat{J}_z |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = (m_1 + m_2) |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle.$$

Widać stąd, że najwyższa możliwa wartość własna operatora \hat{J}_z w omawianej podprzestrzeni wynosi $(j_1 + j_2)$ i może być zrealizowana tylko na jeden sposób: $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$.

Rozważmy teraz wartość własną $j_1 + j_2 - 1$ operatora \hat{J}_z . Widać od razu, że istnieją tylko dwa wektory starej bazy:

$$|j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle, \quad |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle$$

(oraz wszystkie ich kombinacje liniowe) będące wektorami własnymi operatora \hat{J}_z do tej wartości własnej. W omawianej podprzestrzeni mamy więc dwuwymiarową podprzestrzeń degeneracji operatora \hat{J}_z do wartości własnej $j_1 + j_2 - 1$.

Pokażemy, że operator \hat{J}^2 jest w tej podprzestrzeni wewnętrzny⁴. Wcześniej już pokazaliśmy, że

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + (\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}).$$

Widać teraz, że dowolna kombinacja wektorów $|j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle$ i $|j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle$ pod działaniem operatora \hat{J}^2 przechodzi w inną kombinację tych samych dwóch wektorów.

Wynika stąd, że operator \hat{J}^2 musi mieć w omawianej dwuwymiarowej podprzestrzeni kompletną bazę złożoną z dwóch swoich wektorów własnych. Jeden z tych wektorów potrafimy już wyliczyć:

$$|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \alpha |j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle + \beta |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle,$$

gdzie α i β to odpowiednie współczynniki Clebscha-Gordana. (W omawianym wyżej przykładzie są to — odpowiednio — $\sqrt{\frac{2}{3}}$ i $\sqrt{\frac{1}{3}}$).

Łatwo znaleźć wektor prostopadły do niego należący do tej samej dwuwymiarowej podprzestrzeni. Będzie to wektor

$$|\rangle = -\beta |j_1, j_1 - 1\rangle \otimes |j_2, j_2\rangle + \alpha |j_1, j_1\rangle \otimes |j_2, j_2 - 1\rangle,$$

⁴ **Operator** nazywamy **wewnętrznym** w danej podprzestrzeni, jeżeli działając na dowolny wektor należący do tej podprzestrzeni przeprowadza go w wektor również należący do tej podprzestrzeni (czyli nie wyprowadza poza podprzestrzeń).

lub ten sam ze zmienionym znakiem.

Z tego, że w tej dwuwymiarowej podprzestrzeni muszą istnieć dwa prostopadłe wspólne wektory własne operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z wynika, że powyższy wektor musi być wektorem własnym operatora \hat{J}^2 do jakiejś wartości własnej. Z własności widm operatorów momentu pędu wynika, że musi to być wartość własna o parametrze j równym $j_1 + j_2 - 1$ lub większym. Wartość parametru $j = j_1 + j_2$ jest już „zajęta”, więc musiałaby to być jeszcze większa wartość. Wtedy jednak operator \hat{J}_+ wyprowadzałby poza rozważaną dwuwymiarową podprzestrzeń, a łatwo sprawdzić, że tak nie jest.

Pozostaje więc jedyna możliwość:

$$| \rangle = | j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle.$$

Możemy stąd odczytać kolejne dwa współczynniki C-G, co pozostawiamy jako ćwiczenie.

Na wektor $| \rangle$ działamy znów wielokrotnie operatorem \hat{J}_- otrzymując "drugą kolumnę wektorów" nowej bazy:

$$\begin{aligned} & | j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1 \rangle, \\ & | j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2 \rangle, \\ & \vdots \\ & | j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, -(j_1 + j_2 - 1) \rangle. \end{aligned}$$

Kolejne kolumny wektorów, dla coraz to mniejszych wartości parametru j , budujemy podobnie. Na przykład rozpoczynając następną, trzecią kolumnę wektorów, będziemy w trójwymiarowej podprzestrzeni rozpiętej na wektorach

$$| j_1, j_1 - 2 \rangle | j_2, j_2 \rangle, \quad | j_1, j_1 - 1 \rangle | j_2, j_2 - 1 \rangle, \quad | j_1, j_1 \rangle | j_2, j_2 - 2 \rangle$$

szukali trzeciego wspólnego wektora własnego operatorów \hat{J}^2 i \hat{J}_z do wartości własnych odpowiednio: "nieznanej" i $m = j_1 + j_2 - 2$. Nieznany parametr j okaże się równy $j_1 + j_2 - 2$, o czym przekonamy się działając operatorem \hat{J}_+ na taką kombinację liniową trzech wymienionych wyżej wektorów, aby była ona prostopadła do ustanowionych wcześniej dwóch kombinacji liniowych: wektora trzeciego od góry w pierwszej kolumnie wektorów nowej bazy: $| j, m \rangle = | j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2 \rangle$ i drugiego od góry w drugiej kolumnie: $| j, m \rangle = | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2 \rangle$.

Symbole wektorów, których szukamy, ustawia się często w tabelę o kształcie trapezu wypisując obok siebie kolejne kolumny wektorów nowej bazy wg schematu:

$$\begin{array}{ccccccc}
 |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle & & & & & & \\
 |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle & |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle & & & & & \\
 |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle & \underline{|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle} & \underline{|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle} & & & & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & & & & \dots \\
 \cdot & \cdot & |j_1 + j_2 - 2, -(j_1 + j_2 - 2)\rangle & & & & \\
 \cdot & |j_1 + j_2 - 1, -(j_1 + j_2 - 1)\rangle & & & & & \\
 |j_1 + j_2, -(j_1 + j_2)\rangle & & & & & &
 \end{array}$$

Wektor, którego poszukiwanie dyskutowane jest w tekście poprzedzającym tabelę, znajdziemy w tabeli wypisany jako pierwszy w trzeciej kolumnie.

Wypełnianie powyższej tabeli kończymy po zamknięciu kolumny, dla której $j = |j_1 - j_2|$, bo wtedy akurat zgadza się liczba wymiarów (niech $j_1 > j_2$):

$$\sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1).$$

Przy obliczaniu współczynników C-G stosujemy dwie konwencje, tzw. **konwencje Condon-Shortley'a**, które pozwoliły na ostateczne ustalenie wartości tych współczynników:

1 – biorąc pierwiastki we wzorach wyrażających zmianę normalizacji wektorów $|j, m\rangle$ pod działaniem operatorów \hat{J}_- i \hat{J}_+ , wybieramy zawsze znak plus⁵ (wyrażenia pierwiastkowane są tu zawsze dodatnie, co łatwo sprawdzić);

2 – rozpoczynając nową (powiedzmy: $k+1$ -szą) kolumnę wektorów, czyli budując wektor $|j, m\rangle = |j_1 + j_2 - k, j_1 + j_2 - k\rangle$ bierzemy go z takim znakiem, aby następujący element macierzowy operatora \hat{J}_{1z} był dodatni:

$$\langle j_1, j_2, j_1 + j_2 - k + 1, j_1 + j_2 - k | \hat{J}_{1z} | j_1, j_2, j_1 + j_2 - k, j_1 + j_2 - k \rangle > 0.$$

Warto uświadomić sobie położenie wektorów występujących w powyższym wzorze w tabeli wektorów nowej bazy: wektor prawy, to ten, który ma rozpocząć nową kolumnę (w

⁵ Por. przypis na stronie 100 oraz zadanie na stronie 67.

tabeli – przykładowo podkreślony linią pojedynczą), a lewy, to ten, który stoi na lewo od niego, w tym samym wierszu, w sąsiedniej kolumnie (w tabeli – podkreślony linią podwójną).

Wróćmy teraz do przykładu, gdzie składaliśmy momenty pędu $j = 1$ i $j = \frac{1}{2}$. Wyliczyliśmy współczynniki C-G dla pierwszej kolumny wektorów. Szukamy teraz wektora $|j, m\rangle = |j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, czyli

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = |1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \pm \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \mp \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.$$

Znaki dobieramy z drugiej konwencji C-S:

$$\left[\sqrt{\frac{2}{3}} \langle 1, 0 | \otimes \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | + \sqrt{\frac{1}{3}} \langle 1, 1 | \otimes \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \right] \hat{J}_{1z} \left[\pm \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \mp \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right] = \mp \frac{\sqrt{2}}{3},$$

czyli trzeba wziąć dolne znaki:

$$|1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.$$

Działamy operatorem \hat{J}_- otrzymując

$$|1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle.$$

Łatwo sprawdzić, że na tym koniec, ponieważ

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = (2 \cdot 1 + 1) \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) = 6.$$

Sześć znalezionych wektorów nowej bazy można ułożyć w tabelę o kształcie trapezu (obok). Kolumny tej tabeli odpowiadają degeneracji w j -ach a wiersze w m -ach.

$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	

Same współczynniki C-G zapisuje się w tabelach o tradycyjnym układzie rubryk (niżej):

$j_1 \times j_2$		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	j
$1 \times \frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	m
$1 \quad \frac{1}{2}$		1						
$1 \quad -\frac{1}{2}$			$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$				
$0 \quad \frac{1}{2}$			$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$				
$0 \quad -\frac{1}{2}$					$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$		
$-1 \quad \frac{1}{2}$					$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$		
$-1 \quad -\frac{1}{2}$							1	
m_1	m_2							

W niektórych wydawnictwach opuszczane są pierwiastki a więc zamiast (przykładowo) $\left(-\sqrt{\frac{2}{3}}\right)$ przeczytamy $\left(-\frac{2}{3}\right)$.

12

ZASADA NIEOKREŚLONOŚCI

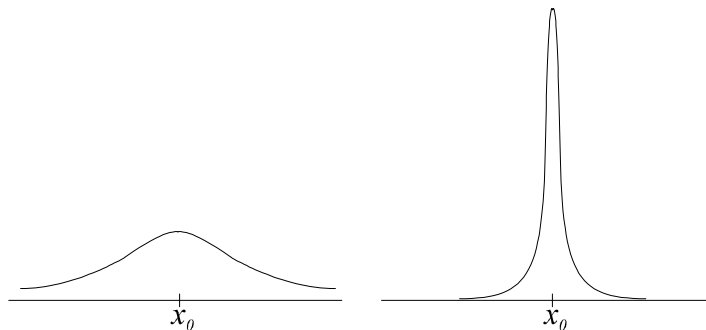
Relację, jaka zachodzi między dowolnie wybranym wektorem z przestrzeni Hilberta i dowolną obserwabłą działającą w tej przestrzeni, charakteryzują dwie wielkości: wartość średnia i dyspersja. Tę pierwszą omówiliśmy w rozdziale 9.

Dyspersja zdaje sprawę z "rozrzutu" wyników pomiaru obserwabli \hat{A} w stanie $|\Psi\rangle$. Jeżeli na przykład stan $|\Psi\rangle$ jest prawie dokładnie wektorem własnym obserwabli \hat{A} do jakiejś wartości własnej, czyli jeżeli w rozkładzie $|\Psi\rangle = \sum c_i |a_i\rangle$ wszystkie współczynniki c_i są bliskie zera lub równe zeru oprócz jednego współczynnika, którego moduł jest wyraźnie różny od zera (bliski jedynki), a wartości własne operatora \hat{A} odpowiadające tym małym współczynnikom c_i nie różnią się za bardzo od wartości własnej przypisanej współczynnikowi bliskiemu jedynce, to powiadamy, że dyspersja wielkości \hat{A} w stanie $|\Psi\rangle$ jest mała. **Dyspersję** ΔA obserwabli \hat{A} w stanie $|\Psi\rangle$ definiujemy w następujący sposób:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle},$$

gdzie obydwie wartości średnie brane są oczywiście w stanie $|\Psi\rangle$.

Jak już wiemy, dla operatorów posiadających widmo ciągłe, takich jak np. operator położenia, zamiast numerowanych dyskretnym parametrem współczynników c_i mamy ciągłą funkcję $\Psi(x)$ (funkcję falową). Porównajmy dwie znormalizowane funkcje falowe, których kwadraty modułów, w zależności od zmiennej x , można przedstawić wykresami



Wartości średnie operatora położenia w obydwu przypadkach są jednakowe i wynoszą x_0 . Różne są natomiast dyspersje: funkcja, której odpowiada lewy wykres, daje większą dyspersję operatora \hat{x} , niż ta po prawej.

Chcąc więc wiedzieć, jaka jest waga posiadanej informacji o wartości średniej jakiejś wielkości fizycznej, musimy dodatkowo zapytać o dyspersję: duża dyspersja świadczy o silnym "rozmyciu" rozważanej wielkości fizycznej w danym stanie.

ZADANIE

$$\text{Udowodnić, że } \Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}.$$

Z zagadnieniem dyspersji wiąże się **zasada nieoznaczoności**:

Rozważmy dwie obserwable \hat{A} i \hat{B} . Chcemy znaleźć stan, w którym obydwie te obserwable miałyby możliwie małe dyspersje.

Zasada nieoznaczoności, którą teraz wyprowadzimy, wyraża pewne fundamentalne ograniczenia, jakim podlegamy, próbując rozwiązać wyżej postawione zadanie. Okazuje się mianowicie, że dla każdego stanu $|\Psi\rangle$ prawdziwa jest nierówność

$$\Delta A \Delta B \geq \sqrt{-\frac{1}{4} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2},$$

w której wszystkie wartości średnie obliczone są w stanie $|\Psi\rangle$.

Dowód:

Definiujemy hermitowski operator odchylenia od średniej $\delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ (i podobnie dla operatora \hat{B}). Utwórzmy operator $\hat{K} = \delta\hat{A} + i\lambda\delta\hat{B}$, gdzie λ jest parametrem rzeczywistym, i obliczmy kwadrat skalarny wektora $\hat{K}|\Psi\rangle$ (który – jak wiemy – na pewno jest rzeczywisty i nieujemny):

$$0 \leq \langle \Psi | (\delta\hat{A} - i\lambda\delta\hat{B})(\delta\hat{A} + i\lambda\delta\hat{B}) | \Psi \rangle = \langle (\delta\hat{A})^2 \rangle + \lambda^2 \langle (\delta\hat{B})^2 \rangle + i\lambda \langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \rangle.$$

Zauważmy na marginesie, że z powyższego wzoru wynika, iż wartość średnia komutatora dwóch operatorów hermitowskich musi być albo równa zero albo czysto urojona (dlaczego?).

Prawa strona tej nierówności jest wielomianem drugiego stopnia względem zmiennej λ , którego wyróżnik z oczywistych powodów musi być niedodatni, czyli zachodzi:

$$\left\langle (\delta\hat{A})^2 \right\rangle \left\langle (\delta\hat{B})^2 \right\rangle \geq -\frac{1}{4} \left\langle [\delta\hat{A}, \delta\hat{B}] \right\rangle^2 \equiv -\frac{1}{4} \left\langle [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle^2,$$

co jest równoważne dowodzonej zasadzie nieoznaczoności.

Łatwo pokazać, że dla operatorów pędu i położenia (w jednym wymiarze) zasada nieoznaczoności ma postać

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}.$$

W przypadku trójwymiarowym identyczna zasada obowiązuje dla odpowiednich trzech par operatorów składowych.

ZADANIE (ważne!)

Odnieść się krytycznie do poniższych dwóch twierdzeń, które miałyby być konsekwencją zasady nieoznaczoności:

- Jeżeli dla dwóch operatorów hermitowskich \hat{A} i \hat{B} zachodzi $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, to dla każdego stanu $|\Psi\rangle$ zachodzi $\Delta A \Delta B > 0$.

Wskazówka: Czy udowodniliśmy, że para niekomutujących operatorów nie może mieć wspólnych wektorów własnych?

- Wartość iloczynu dyspersji $\Delta A \Delta B$ jest zawsze charakterystyczna dla danej pary operatorów i nie zależy od stanu $|\Psi\rangle$, w którym jest obliczona.

Obydwa twierdzenia są fałszywe!

ZADANIE

Obliczyć iloczyn dyspersji pędu i położenia w n -tym stanie własnym energii jednowymiarowego oscylatora harmonicznego. Porównać z zasadą nieoznaczoności.

Wskazówka: Obliczenia prowadzimy oczywiście w reprezentacji położenia, korzystając z wyników zadania na str. 57/58.

Pokazać, że $\langle \hat{x} \rangle_n = 0$ oraz $\langle \hat{p} \rangle_n = 0$. Korzystając dwukrotnie ze wzoru

$$\xi H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1} \quad (\text{przekształcony ostatni wzór na stronie 57})$$

obliczyć kwadrat dyspersji położenia $\langle \hat{x}^2 \rangle_n$, a znając go i korzystając z tego, że $\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{k}{2} \hat{x}^2$ i z tego, że znamy wartość średnią tego operatora w n -tym stanie, znaleźć kwadrat dyspersji pędu $\langle \hat{p}^2 \rangle_n$.

Odpowiedzi:

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{\hbar}{m\omega_c} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \langle \hat{p}^2 \rangle_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar m \omega_c.$$

ZADANIE

W przestrzeni Hilberta, powołanej do opisu pojedynczej cząstki swobodnej, poruszającej się w jednowymiarowym świecie, rozważamy zależny od czasu wektor $|t\rangle$, którego pędowa reprezentacja, obliczona w chwili $t = 0$, jest następująca:

$$\langle p | t = 0 \rangle = N e^{-ap^2}.$$

- Znaleźć położeniową reprezentację rozważanego wektora stanu w chwili $t = 0$.
- Dobrać stałą N tak, aby wektor $|t = 0\rangle$ był znormalizowany do jedynki.
- Czy rozważany stan jest stanem własnym
 - a) operatora położenia,
 - b) operatora pędu,
 - c) operatora energii?
- Obliczyć dyspersje położenia i pędu w chwili $t = 0$ i porównać z zasadą nieoznaczoności.

Wskazówka: Całkę $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} x^2 dx$ obliczamy jako $-\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx$.

Do zadania tego wrócimy na końcu następnego rozdziału i prześledzimy, jak obliczone wyżej parametry zmieniają się z upływem czasu

Rozwiązanie:

- Położeniowa funkcja falowa wektora $|t = 0\rangle$ ma postać

$$\Psi_{t=0}(x) = \langle x|t=0\rangle = \langle x|p\rangle\langle p|t=0\rangle = \frac{N}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} e^{-\alpha p^2} dp = \frac{N}{\sqrt{2\alpha\hbar}} e^{-\frac{x^2}{4\hbar^2\alpha}}.$$

- Opierając się na pędowej lub położeniowej reprezentacji wektora $|t=0\rangle$

ustalamy, że $N = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$.

- Stan, o którym mowa, nie jest oczywiście stanem własnym żadnego z wymienionych operatorów.

- $(\Delta x)^2 = \alpha\hbar^2; \quad (\Delta p)^2 = \frac{1}{4\alpha}.$

13

EWOLUCJA WEKTORA STANU

Jak pamiętamy – klasyczny układ mechaniczny opisujemy wybierając współrzędne uogólnione i rozwiązując odpowiedni układ równań dynamicznych dla zadanych warunków początkowych, w wyniku czego poznajemy zależność tych współrzędnych od czasu.

W mechanice kwantowej **ewolucja czasowa** stanu układu fizycznego opisana jest zależnością wektora stanu od czasu. Zależność tę kontroluje równanie Schrödingera

$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle.$$

(Dlaczego mogliśmy sobie tu pozwolić na pochodną zupełną zamiast cząstkowej?)

Niech operator $\hat{U}(t, t_0)$, działający w przestrzeni Hilberta, będzie odpowiedzialny za ewolucję czasową wektora stanu, czyli niech

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle,$$

gdzie t_0 jest ustaloną chwilą czasu (nie ograniczając ogólności rozważań można zawsze położyć $t_0 = 0$). Podstawiając do równania Schrödingera otrzymujemy

$$\hat{H}\hat{U}(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle.$$

Szukamy uniwersalnego operatora \hat{U} , czyli takiego, który poprawnie odtworzy ewolucję dowolnego wektora w przestrzeni Hilberta. Operator \hat{U} powinien więc spełniać równanie operatorowe

$$\hat{H}\hat{U}(t, t_0) = i\hbar \frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0).$$

(Jak należy rozumieć pochodną operatora po czasie?)

Formalne rozwiązanie tego równania zapiszemy w postaci (zakładamy, że Hamiltonian nie zależy od czasu)

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}.$$

ZADANIE

Potraktować powyższy formalny zapis operatora \hat{U} jako sumę szeregu
$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{i}{\hbar} (t-t_0) \hat{H} \right)^k$$
 i sprawdzić, że jego działanie na dowolny (czyli niekoniecznie stacjonarny) stan w przestrzeni Hilberta, wzięty w chwili t_0 , jest zgodne z wyżej sformułowaną definicją operatora ewolucji.

ZADANIE

Pokazać, że operator \hat{U} jest **unitarny**, czyli że $\hat{U}^+ \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^+ = \hat{I}$.
Pokazać, że operator unitarny (każdy) nie zmienia normy wektora, na który działa.

ZADANIE

Pokazać, że równanie Schrödingera jest równoważne następującemu całkowemu równaniu

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

(Tu operator Hamiltona może jawnie zależeć od czasu.)

Zaprezentowany wyżej (i w poprzednich rozdziałach) sposób opisu ewolucji czasowej nazywamy **obrazem Schrödingera**. Pokażemy teraz, że ewolucję czasową można opisać w zasadzie na nieskończenie wiele sposobów, z których trzy stosowane są w praktyce i mają swoje nazwy.

OBRAZ HEISENBERGA

W przestrzeni Hilberta (i nie tylko) obowiązuje ogólna zasada: jeżeli wszystkie wektory poddamy dowolnemu unitarnemu przekształceniu $|\rangle \rightarrow \hat{O}|\rangle$, a wszystkie operatory przekształcimy wg przepisu $\hat{A} \rightarrow \hat{O} \hat{A} \hat{O}^+$ (tzw. **transformacja podobieństwa**), to nie ulegają zmianie iloczyny skalarne wektorów (w szczególności nie ulegają zmianie normy wektorów) oraz nie zmieniają się liczby postaci $\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle$. Dowód jest trywialny. Równie łatwo można pokazać, że transformacja podobieństwa nie zmienia widm wartości własnych.

Ponieważ iloczyny skalarne wektorów i elementy macierzowe operatorów (w szczególności – ich wartości własne) są jedynymi liczbami, które rzutują na wyniki pomiarów, możemy w przestrzeni Hilberta wykonać dowolne przekształcenie unitarne i uzyskany w ten sposób nowy formalizm będzie równie uprawniony.

Przejście do **obrazu Heisenberga** polega na dokonaniu przekształcenia (wektorów i wszystkich obserwabli) za pomocą operatora \hat{O} wybranego w postaci $\hat{O} = [\hat{U}(t, t_0)]^{-1} \equiv \hat{U}(t_0, t) \equiv [\hat{U}(t, t_0)]^+$ dla dowolnego t_0 , na przykład dla $t_0 = 0$. Po takiej operacji, wektory $|\Psi(t)\rangle$, opisujące stany w przestrzeni Hilberta, przestają zależeć od czasu i przybierają postać taką, jaką miały w chwili $t = 0$ (indeksy S i H oznaczają — odpowiednio — obrazy Schrödingera i Heisenberga):

$$|\Psi(t)\rangle \equiv |\Psi(t)\rangle_S \rightarrow \hat{U}(0, t) |\Psi(t)\rangle = |\Psi(0)\rangle \equiv |\Psi\rangle_H,$$

natomiast obserwabla stają się na ogół zależne od czasu:

$$\hat{A} \equiv \hat{A}_S \rightarrow \hat{U}(0, t) \hat{A} \hat{U}(t, 0) \equiv \hat{A}_H.$$

W przypadku, gdy operator \hat{H} nie zależy od czasu powyższe wzory zapisuje się często w równoważnej postaci

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle_S &\rightarrow e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi(t)\rangle_S = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi(0)\rangle_S = |\Psi(0)\rangle_S \equiv |\Psi\rangle_H, \\ \hat{A} \equiv \hat{A}_S &\rightarrow e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \equiv \hat{A}_H. \end{aligned}$$

ZADANIE

Pokazać, że $\hat{H}_H = \hat{H}_S$. Jak można wyodrębnić klasę obserwabli, dla których zachodzi $\hat{A}_H = \hat{A}_S$?

ZADANIE

Uzupełnić równanie $i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle_H = \dots$, czyli napisać równanie Schrödingera w obrazie Heisenberga.

Rezultat, który otrzymamy, skłoni nas do poszukiwań jakiegoś innego równania, które przejmie obowiązki równania Schrödingera i będzie odpowiedzialne za opis ewolucji czasowej w obrazie Heisenberga. Znaleźć to równanie.

Wskazówka: W obrazie Heisenberga zależność od czasu przenosi się z wektorów stanu na operatory. Należy więc zbadać pochodną $\frac{d\hat{A}_H}{dt}$ obliczoną dla dowolnej obserwabli \hat{A}_H w obrazie Heisenberga.

OBRAZ ODDZIAŁYWANIA

Czasami zdarza się, że Hamiltonian (w obrazie Schrödingera) jest sumą dwóch operatorów: "zwykłego", to jest takiego operatora \hat{H}_0 , dla którego już wcześniej rozwiązaliśmy równanie Schrödingera i który powoduje ewolucję nie kryjącą przed nami żadnych tajemnic, i pewnego operatora \hat{V} opisującego jakieś dodatkowe (zwykle słabe) oddziaływanie modyfikujące dobrze znaną, standardową ewolucję czasową. W takich przypadkach warto usunąć z opisu tę nieciekawą część ewolucji czasowej a skupić się na ewolucji generowanej przez operator \hat{V} . Do tego właśnie służy obraz **oddziaływania (interakcji, Tomonagi)**. Przejście od obrazu Schrödingera do tego obrazu realizujemy operatorem $\hat{O} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$:

$$|\Psi(t)\rangle_S \rightarrow |\Psi(t)\rangle_I \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_S$$

(operator \hat{O} jak gdyby kasuje tę nieciekawą część zależności czasowej wektora stanu),

$$\hat{A}_S \rightarrow \hat{A}_I = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}.$$

ZADANIE

Szukamy równania Schrödingera w obrazie oddziaływania.

Poniższy rachunek i jego rezultat są fałszywe. Znaleźć błąd i przedstawić poprawne wyprowadzenie.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle_I &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_S \right] = i\hbar \frac{d}{dt} \left[e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi(0)\rangle \right] \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \left[e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 + \hat{V})t} |\Psi(0)\rangle \right] = i\hbar \frac{d}{dt} \left[e^{\frac{i}{\hbar}\hat{V}t} |\Psi(0)\rangle \right] = \hat{V} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{V}t} |\Psi(0)\rangle = \hat{V} |\Psi\rangle_I \end{aligned}$$

(Przyjmujemy, że jeżeli operator nie jest opatrzony indeksem H lub I , to znaczy, że jest w obrazie Schrödingera.)

Poprawny wynik jest następujący: $i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle_I = \hat{V}_I |\Psi\rangle_I$.

Definiujemy operator ewolucji w czasie w obrazie oddziaływania

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle_I$$

Czy z wyprowadzonej w zadaniu postaci równania Schrödingera w obrazie oddziaływania wynika, że:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{V}_I(t-t_0)} ?$$

Na osobne omówienie zasługuje przypadek, gdy wspomniany wyżej dodatek \hat{V} do operatora Hamiltona jest "mały" w porównaniu z \hat{H}_0 . Określenie "mały" w stosunku do operatora może budzić wątpliwości, ale chodzi tu o przypadki, gdy operator ten opisuje słabe, dodatkowe oddziaływanie, które można pominąć w najniższym przybliżeniu. Niech za "małość" operatora tego oddziaływania odpowiada parametr λ , czyli niech operator ten ma w obrazie oddziaływania postać $\lambda \hat{V}_I$. Z równania Schrödingera w obrazie oddziaływania dostajemy od razu (por. zadanie na str. 144)

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

Równanie to ma formalne rozwiązanie iteracyjne w postaci szeregu

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{I} + \lambda \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' + \lambda^2 \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \left[\int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t'') dt'' \right] dt' + \dots,$$

który m o ż e (bo nie musi) być zbieżny.

Powracamy do obrazu Schrödingera.

ZADANIE

Na końcu poprzedniego rozdziału rozwiązaliśmy zadanie, w którym odpowiedzieliśmy na kilka pytań dotyczących gaussowskiego pakietu falowego, oglądanego w chwili

$t = 0$. Teraz możemy prześledzić, co będzie się działo z tym pakietem, gdy czas będzie płynął.

- W szczególności, odpowiedzmy na pytanie, w jaki sposób będzie się z upływem czasu zmieniać dyspersja położenia i pędu. Odpowiedź na to pytanie jest jakościowo różna dla pędu i dla położenia. Wskazać przyczynę tej asymetrii.
- Czy wraz z upływem czasu zmienia się normalizacja wektora stanu?

Rozwiązanie:

- W obrazie Schrödingera za zależność wektora stanu od czasu odpowiada unitarny operator $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}$, czyli w naszym przypadku ($t_0 = 0$)

$$|t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |t=0\rangle.$$

Skoro jednak cząstka jest swobodna, czyli $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, to dyspersja pędu nie będzie się zmieniać z upływem czasu. Mamy bowiem (por. rozdział 12)

$$\begin{aligned} (\Delta p)^2 &= \langle t | \hat{p}^2 | t \rangle - (\langle t | \hat{p} | t \rangle)^2 \\ &= \langle t=0 | e^{\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} \hat{p}^2 e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} | t=0 \rangle - \left(\langle t=0 | e^{\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} \hat{p} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} | t=0 \rangle \right)^2. \end{aligned}$$

Wyrażenie to nie zależy od czasu, bo zarówno operator kwadratu pędu, jak i operator pędu komutują z operatorem Hamiltona cząstki swobodnej, czyli eksponenty w każdym ze składników znoszą się. Dyspersja pędu nie zależy od czasu.

Operator położenia nie komutuje z Hamiltonianem; spodziewamy się więc, że dyspersja położenia będzie się zmieniać z upływem czasu. Obliczmy położeniową funkcję falową w chwili t :

$$\begin{aligned} \langle x | t \rangle &= \langle x | p \rangle \langle p | t \rangle = \langle x | p \rangle \left\langle p \left| e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} \right| t=0 \right\rangle = \langle x | p \rangle \left\langle p \left| e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\hat{p}^2}{2m}t} \right| t=0 \right\rangle \\ &= \langle x | p \rangle e^{\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} \langle p | t=0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{p^2}{2m}t} e^{-\alpha p^2} dp \end{aligned}$$

$$= \sqrt[4]{\frac{\alpha}{2\pi\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\alpha + \frac{it}{2m\hbar}}} \exp\left[-\frac{x^2}{4\hbar^2\left(\alpha + \frac{it}{2m\hbar}\right)}\right] = \Psi(x, t).$$

Warto sprawdzić, że wymiar tej (jak i każdej innej położeniowej) funkcji falowej określonej w jednym wymiarze przestrzennym wynosi jeden nad pierwiastek z metra (dlaczego tak powinno być?).

Widać wyraźnie, że dyspersja położenia będzie rosła z upływem czasu. Obliczmy bowiem rozkład gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w różnych punktach osi x :

$$|\Psi(x, t)|^2 = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}}} \exp\left[-x^2 \frac{\alpha}{2\hbar^2\left(\alpha^2 + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}\right)}\right].$$

W miarę upływu czasu, współczynnik przy x^2 w wykładniku eksponenty maleje, co świadczy o wzroście dyspersji położenia.

Wynik ten jest łatwy do zrozumienia:

Cząstka opisana wybranym przez nas wektorem stanu jest swobodna, czyli pęd (a więc i jego rozkład) powinien być niezmienny w czasie.

Z drugiej strony, skoro mamy pewien rozkład pędów (a nie jeden określony pęd), to wraz z upływem czasu nasza niepewność co do położenia cząstki powinna rosnąć: w chwili początkowej cząstka jest "jako-tako" zlokalizowana przez rozkład $|\Psi(x, 0)|^2$ ale w miarę upływu czasu winniśmy mieć coraz mniejsze pojęcie o położeniu cząstki, bo — nie znając pędu — nie wiemy, jak daleko mogła zalecieć.

- Przez bezpośrednie wyliczenie można się przekonać, że

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1.$$

Wynik ten był jednak do przewidzenia bez takiego rachunku. Na początku (zadanie w poprzednim rozdziale) dopilnowaliśmy, aby $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx = 1$. Skoro więc ewolucja wektora stanu realizowana jest operatorem unitarnym, to norma wektora nie może się zmieniać z upływem czasu.



Jak pamiętamy z mechaniki klasycznej, w ramach zagadnienia ewolucji układów fizycznych stawia się problem **całek ruchu**, tj. wielkości dynamicznych stałych podczas ewolucji. W rozdziale 9 pokazaliśmy, że wartości średnie operatorów nie zależących jawnie od czasu i komutujących z Hamiltonianem, nie zależą od czasu, jeżeli za dynamikę stanów, w których obliczane są te wartości średnie, odpowiedzialny jest ten Hamiltonian. Operatory takie (dokładniej: wielkości fizyczne, które się za nimi kryją) można więc nazwać całkami ruchu w odniesieniu do układu fizycznego, którego ewolucja opisana jest danym Hamiltonianem.

Pamiętamy, że zagadnienie całek ruchu – poprzez **twierdzenie Noether** – wiązało się w mechanice klasycznej z **symetrią**, jaką wykazywał rozważany układ dynamiczny. Zasada ta przenosi się do mechaniki kwantowej. Omówimy teraz to zagadnienie na przykładzie symetrii translacyjnej i obrotowej.

Zacznijmy od translacji. **Symetria translacyjna**, rozważana na poziomie mechaniki klasycznej, sprowadzała się do stwierdzenia, że jeżeli Hamiltonian (potencjał) nie zmienia się przy przesuwaniu obiektu mechanicznego w określonym kierunku, to składowa pędu w tym kierunku jest całką ruchu. Dokonajmy porównania:

MECHANIKA KLASYCZNA

Hamiltonian jest symetryczny względem translacji w kierunku \vec{a}
 \Rightarrow składowa pędu w kierunku \vec{a} jest całką ruchu.

MECHANIKA KWANTOWA

(reprezentacja położeń)

Z powodu symetrii translacyjnej potencjału odpowiadającego polu sił, jakie wytworzyliśmy w laboratorium (niech to będzie dla przykładu symetria względem translacji w kierunku osi x), operator Hamiltona komutuje z pochodną cząstkową po zmiennej x , czyli komutuje z operatorem x -wej składowej pędu \hat{p}_x

\Rightarrow wartość średnia operatora \hat{p}_x jest stała w czasie (por. ostatnie zadanie w rozdziale 9).

Podobnie jest z **symetrią obrotową**. Symetria potencjału względem obrotów wokół ustalonego kierunku (ustawmy oś z w tym kierunku) równoważna jest znikaniu komutatora

$$\left[\frac{\partial}{\partial \varphi}, V(r, \theta, \varphi) \right] = 0,$$

(innymi słowy: potencjał nie zależy od zmiennej φ), czyli znikaniu komutatora $[\hat{L}_z, \hat{H}]$

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

a to już oznacza, że składowa momentu pędu wzdłuż osi symetrii jest całką ruchu.

ZADANIE

Niech operator \hat{A} komutuje z Hamiltonianem i niech w chwili początkowej stan układu opisany będzie wektorem własnym operatora \hat{A} do określonej wartości własnej.

Pokazać, że z upływem czasu wektor stanu tego układu będzie ciągle wektorem własnym operatora \hat{A} do tej samej wartości własnej, czyli, że z upływem czasu będzie się zmieniać tylko faza wektora (jeżeli wspomniana wartość własna nie jest zdegenerowana), albo też wektor stanu będzie wędrował w przestrzeni degeneracji operatora \hat{A} .

RÓWNANIE CIĄGŁOŚCI

Jak już wiemy, za ewolucję wektora stanu w obrazie Schrödingera odpowiada unitarny operator $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)}$. Oznacza to w szczególności warunek zachowania normy wektorów stanu, co zapisane na poziomie reprezentacji położeń przyjmie postać

$$\frac{d}{dt} \int \bar{\Psi}(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) d^3x = 0.$$

ZADANIE

Udowodnić powyższy wzór opierając się na ortogonalności i zupełności układu wektorów własnych operatora Hamiltona.

Uwaga: Funkcja $\Psi(\vec{x}, t)$ nie musi reprezentować rozwiązania stacjonarnego!

Powyższy warunek możemy interpretować jako zachowanie prawdopodobieństwa: ubywanie gęstości prawdopodobieństwa (znalezienia cząstki) w jednym miejscu, owocuje jej wzrostem w innym rejonie przestrzeni. Intuicja podpowiada, że przepływanie prawdopodobieństwa z miejsca na miejsce powinno być realizowane jakimś "prądem prawdopodobieństwa" wg wzoru

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x = - \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{s},$$

gdzie $\rho(\vec{x}, t) = \bar{\Psi}(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t)$ a całki rozciągnięte są – odpowiednio – na dowolną objętość V i otaczającą ją powierzchnię zamkniętą Σ (minus stąd, że wypływowi prawdo-

podobieństwa z objętości towarzyszy zmniejszanie się prawdopodobieństwa znalezienia cząstki wewnątrz tej objętości). Przepisu na gęstość prądu prawdopodobieństwa powinno dostarczyć równanie Schrödingera, ponieważ jest ono w pełni odpowiedzialne za opis czasowej ewolucji wektora stanu, a więc i za ewolucję rozkładu prawdopodobieństwa w przestrzeni.

Aby to pokazać, i przy okazji otrzymać przepis na gęstość prądu prawdopodobieństwa, napiszmy położeniową reprezentację równania Schrödingera i zespolone sprzężenie tej reprezentacji

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

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

Pierwsze z tych równań mnożymy przez funkcję $\bar{\Psi}(\vec{x}, t)$, drugie przez $\Psi(\vec{x}, t)$ i następnie drugie odejmujemy od pierwszego a wynik obustronnie całkujemy po dowolnej ustalonej objętości V . Otrzymamy

$$-\int_V \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\Psi} \Delta \Psi - \Psi \Delta \bar{\Psi}) d^3x = \frac{d}{dt} \int_V \bar{\Psi} \Psi d^3x.$$

Pozostaje zamienić lewą stronę na całkę powierzchniową. W tym celu zauważmy, że

$$\bar{\Psi} \Delta \Psi - \Psi \Delta \bar{\Psi} = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\Psi} \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \bar{\Psi}) \equiv \text{div}(\bar{\Psi} \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \bar{\Psi})$$

i skorzystajmy z możliwości zamiany całki objętościowej z dywergencji na całkę powierzchniową:

$$\int_V \text{div} \vec{j} d^3x \equiv \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{s}.$$

W wyniku otrzymamy

$$\frac{d}{dt} \int_V \bar{\Psi} \Psi d^3x = - \int_{\Sigma} \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\Psi} \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \bar{\Psi}) \cdot d\vec{s},$$

co sugeruje, że w roli **prądu prawdopodobieństwa** występuje wektor

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\Psi} \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \bar{\Psi}).$$

Bez większego trudu można jednak dowieść, że $\text{div}[\text{rot}\vec{A}(\vec{x})] \equiv 0$, gdzie \vec{A} jest dowolnym polem wektorowym. Wynika z tego, że oprócz wyprowadzonego wyżej prądu $\vec{j}(\vec{x}, t)$, to samo równanie ciągłości spełniał będzie dowolny prąd \vec{j}' postaci

$$\vec{j}' = \vec{j} + \text{rot}\vec{A}(\vec{x}, t).$$

Należy więc znaleźć jakiś dodatkowy fizyczny argument za przyjęciem prądu $\vec{j}(\vec{x}, t)$ w zaproponowanej wyżej postaci. Argumentu tego dostarczają fale płaskie (funkcje własne pędu). Fala płaska $\frac{1}{\sqrt{m^3}} e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x}}$ niesie średnio jedną cząstkę w jednostce objętości¹. Cząstki te mają określoną prędkość $\frac{\vec{p}}{m_{cz}}$. Gęstość prądu cząstek (liczba cząstek przenikających w jednostce czasu jednostkę powierzchni prostopadłej do pędu) jest więc równa prędkości cząstek pomnożonej przez ich gęstość przestrzenną $\frac{1}{m^3}$, czyli

$$\vec{j} = \frac{\vec{p}}{m_{cz}} \frac{1}{m^3} = \frac{\hbar}{2m_{cz}i} \frac{1}{m^3} \left(e^{-i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x}} \vec{\nabla} e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x}} - e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x}} \vec{\nabla} e^{-i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x}} \right).$$

Możemy więc przyjąć, że podany wyżej przepis na gęstość prądu prawdopodobieństwa jest poprawny. Formułę wiążącą gęstość prawdopodobieństwa z gęstością prądu prawdopodobieństwa

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x = - \int_{\Sigma} \vec{j}(\vec{x}, t) \cdot d\vec{s}$$

przyjęto nazywać **równaniem ciągłości**. Przechodząc do granicy $V \rightarrow 0$, $\Sigma \rightarrow 0$ i korzystając z całkowitej definicji dywergencji

$$\lim_{V, \Sigma \rightarrow 0} \frac{1}{V} \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{s} = \text{div} \vec{j},$$

otrzymujemy równanie ciągłości w wersji różniczkowej (należy to sprawdzić)

¹ Przed eksponentą mamy współczynnik o wartości metr do potęgi minus trzy drugie.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) = -\text{div} \vec{j}(\vec{x}, t).$$

Dla stanu stacjonarnego mamy oczywiście

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}), \quad \vec{j}(\vec{x}, t) = \vec{j}(\vec{x}), \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho = -\text{div} \vec{j} = 0.$$

Zauważmy też, że wyprowadzenie równania ciągłości zawiera założenie o tym, że funkcja reprezentująca potencjał jest rzeczywista. (Warto znaleźć odpowiednie miejsce w wyprowadzeniu.) Dlatego zastosowanie zespolonego potencjału pozwala na „opis” przypadków, gdy liczba cząstek nie jest stała. Warto jednak pamiętać, że opisowi nie podlega wówczas mechanizm ubywania, lub przybywania cząstek, które mogą zamieniać się na inne, lub być produkowane z innych cząstek, a tylko odnotowany jest fakt zmiany ich liczby i intensywność tego procesu. W równaniu ciągłości mamy wtedy oczywiście "manko", jeżeli cząstki giną

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x < - \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{s},$$

lub "superatę", jeżeli są produkowane

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x > - \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{s}.$$

14

STANY NIEZWIĄZANE – ROZPRASZANIE

Rozważane w poprzednich rozdziałach przypadki zastosowania równania Schrödingera do opisu pojedynczej cząstki w polu sił zewnętrznych można podzielić na dwie grupy.

Do pierwszej zaliczymy te przykłady, w których cząstka nie może odlecieć do nieskończoności, czyli tzw. **stany związane** (por. przykład 3 na str. 25 dla $E < U$, przykład 4 na str. 29 i atom wodoru dla $E < 0$). We wszystkich tych przypadkach cząstka znajdowała się w polu sił przyciągających ją do jakiegoś punktu lub wciągających do określonego obszaru przestrzeni a energia cząstki była zbyt mała, aby cząstka mogła pokonać to przyciąganie i odlecieć do nieskończoności. Stany takie nazywamy stanami związanymi a we **wzbogaconej przestrzeni Hilberta** odpowiadają im **normowalne wektory** (co oznacza, że stany te należą do przestrzeni Hilberta będącej podprzestrzenią wzbogaconej przestrzeni Hilberta).

Druga grupa przypadków, to te, w których cząstka może odlecieć do nieskończoności. Ma to miejsce zawsze wtedy, gdy pole sił odpycha cząstkę od jakiegoś punktu lub obszaru, oraz wtedy, gdy cząstka dysponuje energią dostatecznie dużą dla pokonania sił przyciągających (por. przykład 1 na str. 18, przykład 2 na str. 22, a także przykład 3 dla $E > U$ i atom wodoru dla $E > 0$). Są to tzw. **stany niezwiązane** (nie mylić z **cząstkami swobodnymi**!). Odpowiadające im wektory należą do wzbogaconej przestrzeni Hilberta i są nienormowalne.

Zajmiemy się teraz tą drugą grupą zagadnień. Mamy więc pole sił opisane potencjałem $V(\vec{x})$ wycechowanym tak, aby znikał w nieskończoności, i w tym polu sił poruszają się cząstki o energii dodatniej (**rozpraszanie**). Przekonaliśmy się już wielokrotnie, że widmo energii takich cząstek jest ciągłe.

Na marginesie rachunków zawartych w rozdziale 7 (atom wodoru) wspomnieliśmy, że dla energii dodatnich rozwiązania równania Schrödingera będące re-

prezentacjami stanów własnych operatora energii są proporcjonalne do $e^{\pm i\beta \frac{r}{\alpha}}$, czyli są nienormowalne. Rozwiązania, których tam poszukiwaliśmy, miały być równocześnie wspólnymi stanami własnymi operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z . Jak się przekonamy niżej (rozkład na fale parcjalne), rozwiązania tego typu służą również do opisu rozpraszania, niemniej jednak nie są one tymi rozwiązaniami, które są najlepiej dopasowane do realiów eksperymentalnych, przed jakimi stawia nas zagadnienie rozpraszania.

Doświadczenie z rozpraszaniem cząstek wygląda bowiem następująco: ustawiamy źródło pola rozpraszającego (w rzeczywistości – wiele źródeł wypeł-

niających pewien mały obszar przestrzeni, ale o tym na razie możemy zapomnieć) i w kierunku tego źródła posyłamy wytworzony przez generator strumień cząstek o znanych pędach (falę płaską). Tak więc cząstki, zanim wejdą w obszar działania

pola rozpraszającego, opisane są funkcją falową postaci¹ $\beta e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}$. Jeżeli oś z ustawimy równoległe do strumienia cząstek padających, to funkcja ta redukuje się do $\beta e^{\frac{i}{\hbar} pz}$. Pola rozpraszające są często sferycznie symetryczne, a dla wygody rachunkowej środek symetrii takiego pola umieszcza się w początku układu odniesienia.

Teraz już widać, że co prawda funkcja $\beta e^{\frac{i}{\hbar} pz}$ jest funkcją własną operatora \hat{L}_z (do wartości własnej zero – warto to sprawdzić), ale nie jest funkcją własną operatora \hat{L}^2 (dlaczego?). Wynik ten łatwo zrozumieć bezpośrednio: klasyczny moment pędu cząstek lecących wzdłuż osi z jest prostopadły do osi z (stąd zerowa wartość rzutu), ale równocześnie wartości bezwzględne tych momentów pędu są różne, w zależności od tego, jak daleko od osi z cząstka leci. W fali płaskiej odnajdziemy cząstki lecące we wszystkich możliwych odległościach, czyli spodziewamy się, że w fali $\beta e^{\frac{i}{\hbar} pz}$ reprezentowane będą kwadraty momentu pędu od zerowego do nieskończoności. Mówiąc ściśle: wektor $|\vec{p}\rangle$, którego położeniową reprezentacją jest funkcja $\beta e^{\frac{i}{\hbar} pz}$, rozłożony w bazie wspólnych wektorów własnych $|l, m\rangle$ operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z , musi mieć postać $|\vec{p}\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} c_l |l, 0\rangle$. Można pokazać, że w reprezentacji położeń otrzymamy (por. zadanie na stronie 79)

$$e^{\frac{i}{\hbar} pz} = e^{\frac{i}{\hbar} pr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l \left(\frac{1}{\hbar} pr \right) P_l(\cos \theta).$$

Jak już wiemy, wielomiany Legendre'a są położeniowymi reprezentacjami wektorów $|l, 0\rangle$, a dokładniej: częścią kątową tej reprezentacji (por. rozdział 6). Funkcje j_l są kulistymi funkcjami Bessela, które można znaleźć w podręcznikach w konkretnej, tradycyjnej normalizacji. Stąd konieczność wprowadzenia dodatkowych współczynników $(2l+1)i^l$.

Funkcja falowa, którą tu wypisaliśmy, nie może być oczywiście rozwiązaniem równania Schrödingera z potencjałem rozpraszającym $V(\vec{x})$. Odpowiada ona

¹ Współczynnik β dopisaliśmy po to, aby zachować sobie swobodę normalizacji fali płaskiej. Dla normalizacji odpowiadającej jednej cząstce (średnio) w jednostce objętości mielibyśmy na przykład $\beta = m^{\frac{3}{2}}$.

tylko strumieniowi cząstek nadlatujących i wymaga takiej modyfikacji, aby funkcja poprawiona zawierała powyższą falę płaską i równocześnie była możliwie ścisłym rozwiązaniem równania Schrödingera z potencjałem $V(\vec{x})$. (Sama fala płaska jest — jak już wiemy — rozwiązaniem równania swobodnego.)

Omówimy teraz dwa sposoby rozwiązywania tego zadania: przybliżenie Borna i analizę przez fale parcjalne.

PRZYBLIŻENIE BORNA

Z opisem rozpraszania zetknęliśmy się już w rozdziale 2 w przykładach 1 i 2. W obydwu przypadkach mieliśmy tam nadlatującą falę, która oddziaływała z przygotowanym polem sił i rozpraszała się na nim. Były to jednak przypadki jednowymiarowe.

W trzech wymiarach mamy pole sił opisane potencjałem $V(\vec{x})$ i w stronę tego pola kierujemy strumień cząstek posiadających masę m i opisanych falą płaską $\beta e^{\frac{i}{\hbar} p z}$. Na razie nie precyzujemy, jaką symetrię posiada to pole (stąd $V(\vec{x})$ a nie $V(r)$). Możemy wyobrazić sobie, że obszar, w którym realnie występują siły rozpraszające, jest ograniczony, albo wręcz mały w skali makroskopowej; zwykle rozpraszamy cząstki mniej lub bardziej elementarne na innych podobnych, więc założenie to ma dobre podstawy.

Cząstki nadlatujące, zanim wejdą do obszaru rozpraszania, mają określony pęd, czyli mają określoną energię całkowitą $E = \frac{p^2}{2m}$ (założmy, że poza obszarem rozpraszania energia potencjalna wynosi zero). Skoro więc potencjał rozpraszający nie zależy od czasu, to jesteśmy uprawnieni do poszukiwania rozwiązań równania Schrödingera w postaci stacjonarnej, czyli będących wektorami własnymi operatora Hamiltona $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$. Rozwiązania te są dla nas atrakcyjne, ponieważ energia cząstek, które kierujemy do rozpraszania, jest dobrze określona (warunkowana parametrami technicznymi źródła cząstek).

W reprezentacji położień mamy więc tradycyjne równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right] \Psi(\vec{x}) = E \Psi(\vec{x}),$$

które możemy przepisać w postaci

$$[\Delta + k_0^2]\Psi(\vec{x}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{x})\Psi(\vec{x}), \text{ gdzie } k_0^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

FUNKCJA GREENA

Rozważmy niejednorodne równanie różniczkowe postaci

$$\hat{A}_{\vec{x}}\Psi(\vec{x}) = \rho(\vec{x}),$$

gdzie $\hat{A}_{\vec{x}}$ jest liniowym operatorem różniczkowym, a $\rho(\vec{x})$ jest znaną funkcją.

Jak wiemy, ogólne rozwiązanie takiego równania jest sumą ogólnego rozwiązania równania jednorodnego $\hat{A}_{\vec{x}}\Psi(\vec{x}) = 0$ i dowolnego szczególnego rozwiązania wyjściowego równania niejednorodnego.

Rozważmy równanie pomocnicze

$$\hat{A}_{\vec{x}}G_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0),$$

w którym w roli funkcji $\rho(\vec{x})$ występuje delta Diraca. Punkt \vec{x}_0 jest w tym równaniu ustalony i jego rola stanie się jasna za chwilę. Dowolne rozwiązanie tego równania nazywamy **funkcją Greena** operatora $\hat{A}_{\vec{x}}$. Mamy oczywiście nieskończenie wiele funkcji Greena danego operatora, różniących się o dowolne rozwiązanie równania jednorodnego $\hat{A}_{\vec{x}}\Psi(\vec{x}) = 0$, a także różniących się wyborem punktu \vec{x}_0 . Pożytek płynący ze znajomości funkcji Greena jest następujący:

Założmy, że znamy jedną z funkcji Greena operatora $\hat{A}_{\vec{x}}$. Możemy wtedy od razu napisać jedno z rozwiązań równania wyjściowego:

$$\Psi(\vec{x}) = \int G_{\vec{x}'}(\vec{x})\rho(\vec{x}')d^3x',$$

co łatwo sprawdzić działając na obydwie strony operatorem $\hat{A}_{\vec{x}}$.

Po raz pierwszy z funkcją Greena zetknęliśmy się już w szkole średniej, gdy używaliśmy wzoru na potencjał elektrostatyczny opisujący pole elektrostatyczne wokół ładunku punkowego. Jeżeli bowiem twierdzenie Gaussa zapisać w postaci różniczkowej

$$\text{div}\vec{E} = \frac{\rho(\vec{x})}{\epsilon_0}, \text{ czyli } \Delta\Phi(x) = -\frac{\rho(\vec{x})}{\epsilon_0}, \text{ gdzie } \vec{E}(\vec{x}) = -\text{grad}\Phi(\vec{x}),$$

to widać, że potencjał pola elektrycznego wokół ładunku punkowego q umieszczonego w punkcie \vec{x}_0 , czyli opisanego gęstością $q\delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0)$, jest (z dokładnością do współczynnika $-\frac{q}{\epsilon_0}$) funkcją Greena operatora Laplace'a Δ :

$$\Delta \left[-\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_0|} \right] = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0).$$

Funkcja Greena jest więc rozwiązaniem równania $\hat{A}_{\vec{x}}\Psi(\vec{x}) = \rho(\vec{x})$ dla szczególnego, bo punkowego źródła umieszczonego w punkcie \vec{x}_0 . W rozwiązaniu tym należy oczekiwać tej samej dowolności, o której mówiliśmy na wstępie. Na przykład do wybranej wyżej elektrostatycznej funkcji Greena

$$G_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_0|}$$

możemy zawsze dodać pomnożony przez odpowiedni współczynnik potencjał $\varphi(\vec{x})$ pola elektrycznego bezźródłowego, czyli takiego, które zrodzone zostało przez inne, odległe źródła i które w obszarze otaczającym punkt \vec{x}_0 , i pozostającym w zasięgu naszego zainteresowania, spełnia równanie jednorodne $\Delta\varphi(\vec{x}) = 0$. Nowa funkcja, postaci

$$G'_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_0|} - \frac{\epsilon_0}{Q} \varphi(\vec{x}),$$

również może w rozważanym obszarze pełnić rolę funkcji Greena, ale teraz rozwiązanie uzyskane z jej wykorzystaniem, czyli funkcja

$$\Phi(\vec{x}) = \frac{-1}{\epsilon_0} \int G'_{\vec{x}_0}(\vec{x}) \rho(\vec{x}') d^3x' \quad (Q = \int \rho(\vec{x}') d^3x')$$

odpowiada sytuacji, gdy w rozważanym obszarze mamy rozmieszczone źródła opisane gęstością ładunku $\rho(\vec{x})$ ale towarzyszą im wspomniane wyżej dodatkowe, odległe źródła.

Możemy więc powiedzieć, że funkcja Greena jest rozwiązaniem zadania polegającego na znalezieniu pola (w naszym przykładzie – potencjału pola) od źródła punkowego przy uwzględnieniu określonych warunków zewnętrznych, tzw. warun-

ków brzegowych, a wzór całkowy $\Psi(\vec{x}) = \int G_{\vec{x}'}(\vec{x})\rho(\vec{x}')d^3x'$ można interpretować jako rozłożenie zadanego źródła $\rho(\vec{x})$ na źródła "punktowe" $\rho(\vec{x})d^3x$ i sumowanie pól pochodzących od tych źródeł. Sumowanie to jest fizycznie poprawne dzięki liniowości operatora $\hat{A}_{\vec{x}}$.

Wróćmy do równania Schrödingera

$$[\Delta + k_0^2]\Psi(\vec{x}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{x})\Psi(\vec{x}).$$

Przy odrobinie dobrej woli można dopatrzeć się w nim rozważanego we wstawce równania $\hat{A}_{\vec{x}}\Psi(\vec{x}) = \rho(\vec{x})$, z tym, że w gęstości $\rho(\vec{x})$ tkwi poszukiwana funkcja $\Psi(\vec{x})$. Trudność tę obejdziemy w ten sposób, że do "gęstości" $\rho(\vec{x}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\vec{x})\Psi(\vec{x})$ wstawimy przybliżoną funkcję $\Psi(\vec{x})$ w nadziei na to, że rozwiązanie $\Psi(\vec{x}) = \int G_{\vec{x}'}(\vec{x})\rho(\vec{x}')d^3x'$ będzie bliższe rozwiązaniu prawdziwego od tego wyjściowego przybliżenia. Musimy więc teraz znaleźć odpowiednią dla warunków doświadczenia funkcję Greena operatora $\Delta + k_0^2$ a także wybrać wstępne przybliżenie dla funkcji $\Psi(\vec{x})$.

Zacznijmy od funkcji Greena. Musimy znaleźć rozwiązania równania

$$(\Delta + k_0^2)G_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0)$$

i wśród tych rozwiązań wybrać tę właściwą funkcję Greena pasującą do naszego doświadczenia z rozpraszaniem.

ZADANIE

Korzystając ze wzoru na transformatę Fouriera i ze znanej całkowej reprezentacji delty Diraca pokazać, że poszukiwana funkcja Greena $G_{\vec{x}_0}(\vec{x})$ może być zadana formalnym wzorem

$$G_{\vec{x}_0}(\vec{x}) = G(\vec{x} - \vec{x}_0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{k_0^2 - k^2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)} d^3k.$$

Podczas całkowania po składowych wektora \vec{k} natrafiamy tu na osobliwość $k_0^2 - k^2 = 0$. Pokazać, że wartość główna tej całki jest funkcją Greena rozważa-

nego operatora różniczkowego $\Delta + k_0^2$. Podać przykłady innych funkcji Greena tego samego operatora, różniące się od tej pierwszej o rozwiązania równania jednorodnego $(\Delta + k_0^2)\varphi(\vec{x}) = 0$ i spośród tych wszystkich funkcji Greena wybrać tę, która będzie nam potrzebna do opisu rozpraszania.

Rozwiązanie:

Całkowanie po składowych wektora \vec{k} wykonujemy we współrzędnych sferycznych. Ustawiamy oś z równoległe do wektora $(\vec{x} - \vec{x}_0)$ (dlaczego mamy tu swobodę wyboru kierunku osi z ?) i po wycalkowaniu po zmiennych kątowych otrzymujemy:

$$G(\vec{x} - \vec{x}_0) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{i|\vec{x} - \vec{x}_0|} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{ke^{ik|\vec{x} - \vec{x}_0|}}{k_0^2 - k^2} dk.$$

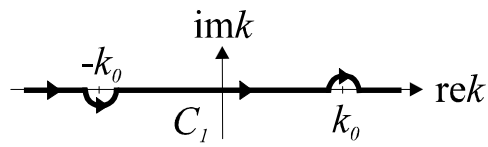
Funkcja podcałkowa ma dwa całkowalne bieguny dla $k = \pm k_0$, zaś samej całce – jak zaraz pokażemy – można nadać sens na kilka sposobów. Między innymi można rozumieć tę całkę jako jej wartość główną, czyli granicę

$$G_P(\vec{x} - \vec{x}_0) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{i|\vec{x} - \vec{x}_0|} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-k_0 - \varepsilon} \frac{ke^{ik|\vec{x} - \vec{x}_0|}}{k_0^2 - k^2} dk + \int_{-k_0 + \varepsilon}^{k_0 - \varepsilon} \frac{ke^{ik|\vec{x} - \vec{x}_0|}}{k_0^2 - k^2} dk + \int_{k_0 + \varepsilon}^{+\infty} \frac{ke^{ik|\vec{x} - \vec{x}_0|}}{k_0^2 - k^2} dk \right].$$

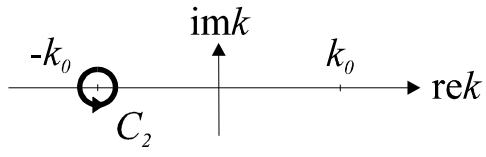
Całka ta okaże się za chwilę jedną z możliwych funkcji Greena, chociaż nie tą, która będzie nam potrzebna. Zanim jednak pokażemy, że G_P jest funkcją Greena, rozważmy następującą pomocniczą konstrukcję:

Rozszerzmy zakres zmienności parametru k na płaszczyznę zespoloną i sprawdźmy, co otrzymamy w wyniku całkowania $\frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{i|\vec{x} - \vec{x}_0|} \int_C \frac{ke^{ik|\vec{x} - \vec{x}_0|}}{k_0^2 - k^2} dk$ dla następujących konturów C :

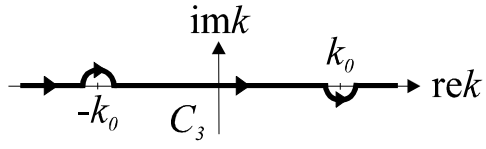
1.



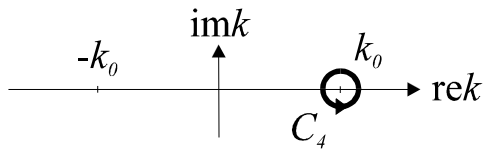
2.



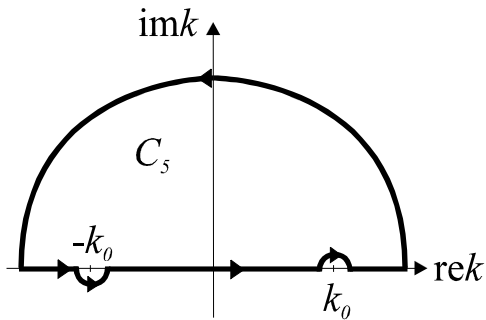
3.



4.



Na wstępie zauważmy, że całka po konturze C_1 równoważna jest całce po konturze C_2 , zaś całka po konturze C_3 równa jest całce po konturze C_4 . W tym celu zauważmy, że całka po konturze C_1 równa jest całce po następującym konturze (należy rozumieć, że półokrąg zamykający kontur C_1 ma nieskończenie wielki promień)



Wynika to z tego, że całka po nieskończonym półokręgu znika (czyli do całki po konturze C_1 dodaliśmy zero). Całkę po konturze C_5 można już bez zmiany

jej wartości przeprowadzić w całkę po konturze C_2 , ponieważ funkcja podcałkowa nie ma na płaszczyźnie zespolonej innych osobliwości oprócz dwóch wymienionych na wstępie.

Całkę po konturze C_2 łatwo obliczyć:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{ir} \int_{C_2} \frac{ke^{ikr}}{k_0^2 - k^2} dk &= \frac{1}{ir(2\pi)^2} (2\pi i) \operatorname{res} \left(\frac{ke^{ikr}}{k_0^2 - k^2} \right)_{k=-k_0} \\ &= -\frac{1}{4\pi r} e^{-ik_0 r} \equiv G_1(r). \end{aligned}$$

Podobnie całka po konturze C_4 prowadzi do wyniku

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{ir} \int_{C_4} \frac{ke^{ikr}}{k_0^2 - k^2} dk = -\frac{1}{4\pi r} e^{ik_0 r} \equiv G_2(r).$$

Obydwie wyliczone funkcje są funkcjami Greena. Wynika to z następujących związków, które należy sprawdzić:

$$1. \left(\Delta_{\vec{x}} + k_0^2 \right) \left(-\frac{1}{4\pi |\vec{x} - \vec{x}_0|} e^{\pm ik_0 |\vec{x} - \vec{x}_0|} \right) = 0 \quad \text{dla} \quad \vec{x} \neq \vec{x}_0 \quad (\text{wygodnie}$$

jest przesunąć początek układu odniesienia do punktu \vec{x}_0 , bo wtedy $|\vec{x} - \vec{x}_0| = |\vec{x}| = r$ i skorzystać z laplasjanu zapisanego we współrzędnych sferycznych – str. 77).

$$2. \text{Dla sprawdzenia, że wyrażenie } \left(\Delta_{\vec{x}} + k_0^2 \right) \left(-\frac{1}{4\pi |\vec{x} - \vec{x}_0|} e^{\pm ik_0 |\vec{x} - \vec{x}_0|} \right)$$

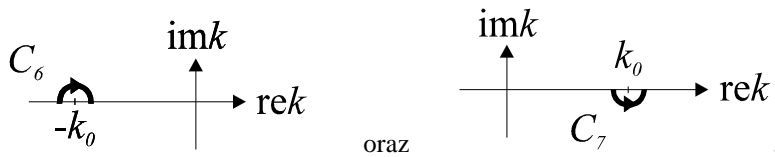
istotnie jest deltą Diraca $\delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0)$, należy je jeszcze scałkować po objętości (na przykład) kuli o środku w punkcie \vec{x}_0 . (Wskazówka: laplasjan jest dywergencją z gradientu a całka po objętości z dywergencji wektora może być — jak wiemy — wyrażona jako odpowiednia całka powierzchniowa z samego wektora.) W wyniku tego całkowania otrzymamy jedynkę, co dowodzi, że

$$\left(\Delta + k_0^2 \right) G_1(\vec{x} - \vec{x}_0) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0).$$

Podobne rozumowanie pozwala sprawdzić, że

$$\left(\Delta + k_0^2 \right) G_2(\vec{x} - \vec{x}_0) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}_0).$$

Jak się okaże, do dalszych rozważań będzie nam potrzebna tylko funkcja G_2 . Dla dokończenia rozwiązania zadania należy jeszcze jednak pokazać, że nie tylko całki po konturach C_1 i C_3 są funkcjami Greena, ale jest nią też wartość główna całki. W tym celu należy obliczyć całki po nieskończenie małych półokręgach



Okaże się, że całka po konturze C_6 wynosi $-\frac{1}{2}G_1$, zaś całka po C_7 daje $\frac{1}{2}G_2$.

Możemy więc napisać, że

$$G_2 = G_P - \frac{1}{2}G_1 + \frac{1}{2}G_2,$$

czyli

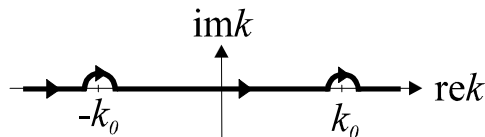
$$G_P = \frac{1}{2}(G_1 + G_2).$$

(Połowa sumy dwóch funkcji Greena jest funkcją Greena.)

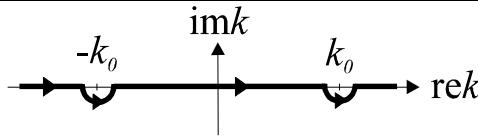


ZADANIE

Pokazać, że całki po konturach



oraz



nie są funkcjami Greena.

Wracamy do równania Schrödingera. Trójwymiarowe zadanie, które mamy tu rozwiązać, jest prostym uogólnieniem jednowymiarowych problemów, których przykłady rozwiązywaliśmy w rozdziale drugim. Mieliśmy tam falę nadbiegającą $e^{\frac{i}{\hbar} p x}$. Fala ta natrafiała na obszar działania sił opisanych potencjałem $V(x)$, w którym to obszarze "produkowała się" nowa fala, nakładająca się na falę padającą.

Spróbujmy podobnego podejścia w odniesieniu do zagadnienia trójwymiarowego. Weźmy więc falę płaską rozchodzącą się w kierunku osi z : $\beta e^{\frac{i}{\hbar} p z} \equiv \beta e^{i k_0 z}$ i sprawdźmy, w jaki sposób równanie Schrödingera uzupełni tę falę o dodatek wyprodukowany w obszarze działania sił rozpraszających.

Zauważmy, że równanie Schrödingera zapisane w postaci

$$(\Delta_{\vec{x}} + k_0^2) \Psi(\vec{x}) = \frac{2mV(\vec{x})}{\hbar^2} \Psi(\vec{x}) \equiv \rho(\vec{x})$$

doskonale nadaje się do przeprowadzenia tej analizy. Gdyby bowiem nie było pola sił ($V(\vec{x}) = 0$), to mielibyśmy równanie $(\Delta_{\vec{x}} + k_0^2) \Psi(\vec{x}) = 0$, którego rozwiązaniem mogłaby być fala płaska $\beta e^{i k_0 z}$, zaś źródłem fali rozproszonej, nakładającej się na tę falę płaską, jest dopiero ew. różna od zera gęstość $\rho(\vec{x})$. Na pozor mamy więc otwartą drogę do napisania rozwiązania:

$$\Psi(\vec{x}) = \beta e^{i k_0 z} + \int G(\vec{x} - \vec{x}') \rho(\vec{x}') d^3 x'$$

i pozostanie tylko dobrać właściwą funkcję Greena. Powyższe "rozwiązanie" wydaje się bowiem oczywiste: po wyłączeniu pola sił rozpraszających ($V \rightarrow 0 \Rightarrow \rho \rightarrow 0$) rozwiązanie to – zgodnie z oczekiwaniami – przechodzi w falę płaską.

Problem jednak w tym, że nie znamy gęstości $\rho(\vec{x})$, bo ta ostatnia zawiera funkcję $\Psi(\vec{x})$, której właśnie szukamy. Zauważmy, że źródła produkujące falę rozproszoną są we wszystkich tych punktach, gdzie „równocześnie” potencjał jest różny od zera i gdzie dociera funkcja falowa $\Psi(\vec{x})$.

Drugim zagadnieniem do rozwiązania jest wybór właściwej funkcji Greena. Zaczniemy od niego. Wyżej znaleźliśmy dwie takie funkcje G_1 i G_2 . Dowodzi się, że wszystkie inne są kombinacjami liniowymi tych dwóch. Funkcja G_1 opisuje falę sferycznie symetryczną zbiegającą się do punktu \vec{x}_0 , funkcja G_2 – podobną falę rozbiegającą się. Kierując się dokładnie tymi samymi przesłankami, które pozwoliły nam odrzucić falę biegnącą w lewo w obszarze trzecim w przykładzie 2 ze strony 22, wybieramy falę rozbieżną, czyli funkcję G_2 . Spodziewamy się więc, że funkcja $\Psi(\vec{x})$ będzie superpozycją fali płaskiej i nieskończenie wielu rozbiegających się fal sferycznych rodzących się we wszystkich tych punktach, w których $V(\vec{x}) \neq 0$ i do których dotrze fala $\Psi(\vec{x})$. Przewidujemy więc "rozwiązanie" w postaci

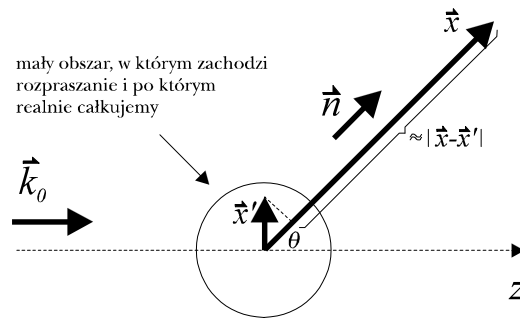
$$\begin{aligned}\Psi(\vec{x}) &= \beta e^{ik_0 z} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik_0 |\vec{x} - \vec{x}'|}}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \rho(\vec{x}') d^3 x' \\ &= \beta e^{ik_0 z} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik_0 |\vec{x} - \vec{x}'|}}{|\vec{x} - \vec{x}'|} V(\vec{x}') \Psi(\vec{x}') d^3 x',\end{aligned}$$

a cudzysłów zamieściliśmy dlatego, bo to w zasadzie ciągle jest równanie a nie rozwiązanie: wciąż nie znamy gęstości $\rho(\vec{x})$! Odłożymy jednak ten problem na później, ponieważ już teraz – jak się okaże – potrafimy przewidzieć ogólny kształt poszukiwanej funkcji falowej.

Porównywanie przewidywań teoretycznych z danymi doświadczalnymi w przypadku rozpraszania prowadzimy następująco: obliczamy pełną funkcję falową $\Psi(\vec{x})$ (to jeszcze ciągle jest przed nami), a następnie mierzymy gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstek rozproszonych w punktach leżących daleko od centrum rozpraszania, w różnych kierunkach w stosunku do kierunku fali padającej. W powyższym wzorze będą nas więc interesować wartości całki dla wektorów \vec{x} o modułach znacznie większych od modułów tych wektorów \vec{x}' , po których realnie całkujemy. Innymi słowy zakładamy, że licznik pomiarowy rejestrujący cząstki rozproszone, stoi niewspółmiernie dalej od centrum rozpraszania, niż wynosi realny zasięg sił rozpraszających. Jeżeli początek układu odniesienia wybierzemy wewnątrz obszaru, w którym zachodzi rozpraszanie (jak na rysunku), to otrzymamy przybliżoną równość

$$|\vec{x} - \vec{x}'| \approx |\vec{x}| - \vec{x}' \cdot \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} = r - \vec{x}' \cdot \vec{n},$$

gdzie \vec{n} jest jednostkowym wektorem wskazującym od centrum rozpraszania (czyli – w praktyce – od bardzo małego obszaru, z którego wylatują cząstki rozproszone) do punktu \vec{x} , czyli do odległego miejsca, w którym ustawiono licznik rejestrujący cząstki rozproszone. Wchodząc z tym przybliżeniem pod całkę otrzymujemy



$$\Psi(\vec{x}) = \beta e^{ik_0 z} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}'} V(\vec{x}') \Psi(\vec{x}') d^3 x' \equiv \beta e^{ik_0 z} + A \frac{e^{ik_0 r}}{r},$$

gdzie $\vec{k} = k_0 \vec{n}$.

ZADANIE

Wyprowadzając powyższy wzór podstawiliśmy w wykładniku eksponenty $|\vec{x} - \vec{x}'| \approx r - \vec{x}' \cdot \vec{n}$, ale w mianowniku dokonaliśmy "grubszego" przybliżenia $|\vec{x} - \vec{x}'| \approx r$. Dlaczego wolno nam było tak postąpić?

Amplituda A sferycznej fali rozchodzącej się z centrum rozpraszania nie jest stałą: zależy od punktu \vec{x} , w którym "zasadźmy się" z licznikiem na cząstki. Jako ćwiczenie warto znaleźć, gdzie w wyrażeniu na amplitudę rozpraszania

$$A = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}'} V(\vec{x}') \Psi(\vec{x}') d^3 x'$$

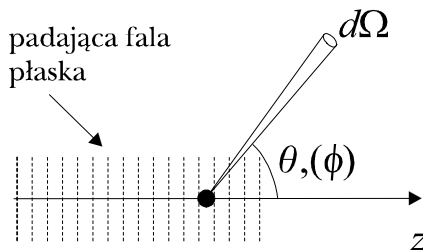
ukryty jest wektor \vec{x} .

O kątowym rozkładzie prawdopodobieństwa zarejestrowania cząstek rozproszonych decyduje **amplituda rozpraszania** A . Znajdziemy teraz związek między amplitudą rozpraszania i poznany podczas zajęć z mechaniki klasycznej różniczkowym przekrojem czynnym $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Przypomnijmy jego definicję.

Niech w kierunku obszaru działania sił rozpraszających pada jednolity strumień cząstek o jednakowych pędach \vec{p}_0 i o takiej gęstości, że na każdą jednostkę powierzchni prostopadłej do wektora \vec{p}_0 pada (na przykład w ciągu sekundy) N cząstek. W makroskopowej odległości od centrum rozpraszania ustawiono detektor rejestrujący cząstki rozproszone w kierunku θ, φ , nadlatujące z niewielkiego obszaru otaczającego punkt $r = 0$ (na rysunku obszar ten oznaczony jest dużą kropką) i lecące w jego kierunku. Kąty θ, φ — jak we współrzędnych sferycznych. Oznaczmy niewielki kąt bryłowy objęty okienkiem wlotowym detektora przez $d\Omega$, a liczbę cząstek rejestrowanych przez detektor w ciągu sekundy przez dn . Zachodzi oczywisty związek $dn \sim N d\Omega$ a współczynnik proporcjonalności nosi nazwę **różniczkowego przekroju czynnego** $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, i powinien zależeć od miejsca, w którym ustawiono detektor. Mamy więc

$$dn = N \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega.$$



Zauważmy, że nieskończenie mała liczba $\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ (o wymiarze powierzchni) jest równa powierzchni tej części prostopadłego przekroju strumienia cząstek padających, z której to części cząstki są po rozproszeniu kierowane do kąta bryłowego $d\Omega$. (Warto zadać sobie nieco trudu i zrozumieć, że tak jest w istocie.)

Zakładamy oczywiście, że licznik stoi daleko od centrum rozpraszania. Przy tym założeniu, różniczkowy przekrój czynny jest funkcją kątów θ i φ , a skoro rozpraszanie jest w całości opisane przez amplitudę A , to musi istnieć związek wyrażający różniczkowy przekrój czynny przez amplitudę rozpraszania zależną z kolei od kątów rozpraszania. Wyprowadzimy teraz związek między różniczkowym przekrojem czynnym i amplitudą rozpraszania.

Za gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w zadanym punkcie \vec{x} odpowiedzialna jest pełna funkcja falowa $\Psi(\vec{x})$. Realne warunki, w których wykonywane jest doświadczenie, są jednak następujące: zamiast nieskończenie szerokiej fali płaskiej mamy strumień cząstek, doprowadzony z generatora jakimś tunelem o skończonej średnicy. Średnica ta musi być na tyle duża, aby można było założyć, że obszar rozpraszania jest w całości zanurzony w jednorodnym strumieniu cząstek, ale równocześnie dostatecznie mała, aby strumień cząstek padających nie sięgał do miejsca, gdzie ustawiono licznik. (Stąd oczywiście pojawia się problem eksperymentalny, jak zmierzyć przekrój czynny dla małych kątów θ .) Dlatego o prawdo-

podobieństwie znalezienia cząstki w okienku wlotowym licznika decyduje tylko rozproszeniowa część funkcji falowej $A(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_0 r}}{r}$. Mały wycinek tej fali, objęty

okienkiem licznika, przypomina falę płaską o amplitudzie $\frac{A(\theta, \varphi)}{r}$ odpowiadają-

cą pędowi o module $\hbar k_0$ skierowanemu od centrum rozpraszania w kierunku licznika, zwłaszcza, że niewielki wlot licznika w połączeniu z dużą odległością do centrum rozpraszania gwarantują, iż kąty θ i φ są praktycznie stałe na całym przekroju tego wlotu. Znając więc przestrzenną gęstość cząstek w rejonie okienka wlotowego, która wynosi $\left| A(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_0 r}}{r} \right|^2 = \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{r^2}$ a także znając ich prędkość,

która skierowana jest od centrum rozpraszania do licznika i której moduł wynosi $\frac{\hbar k_0}{m}$, możemy stwierdzić, że do licznika ustawionego w miejscu określonym kątami θ i φ , posiadającego okienko o powierzchni $ds = r^2 d\Omega$, będzie wpadało

$$dn = \frac{|A(\theta, \varphi)|^2}{r^2} \frac{\hbar k_0}{m} ds = \frac{\hbar k_0}{m} |A(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

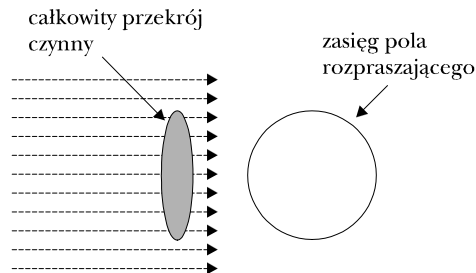
cząstek na sekundę. Podobnie można stwierdzić, że $N = \frac{\hbar k_0}{m} |\beta|^2$. Porównując z definicją różniczkowego przekroju czynnego mamy od razu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{A(\theta, \varphi)}{\beta} \right|^2.$$

Całkowity przekrój czynny σ definiuje się jako całkę po pełnym kącie bryłowym

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega.$$

Jak pamiętamy z mechaniki klasycznej, całkowity przekrój czynny jest tam równy łącznej powierzchni tej części poprzecznego przekroju strumienia cząstek nadlatujących, z której cząstki wejdą



w zasięg działania pola rozpraszającego. Całkowity przekrój czynny wzrasta więc wraz ze wzrostem zasięgu pola i — jak się okazuje — własność ta przenosi się do mechaniki kwantowej.

ZADANIE

Otoczyć centrum rozpraszania sferą o promieniu dostatecznie dużym, aby wzór

$$\Psi(\vec{x}) = \beta e^{ik_0 z} + A(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_0 r}}{r}$$

można było traktować jako ścisły na powierzchni tej sfery. Dla tak zapisanej funkcji falowej przeprowadzić jakościową dyskusję bilansu prądu prawdopodobieństwa przepływającego przez powierzchnię wspomnianej sfery, a w szczególności wyjaśnić następujący pozorny paradoks:

Funkcja falowa zagadnienia rozproszeniowego odpowiada stanowi stacjonarnemu, czyli całkowite prawdopodobieństwo obliczone dla wnętrza sfery powinno być stałe.

Całkowity prąd prawdopodobieństwa, obliczony dla fali płaskiej $\beta e^{ik_0 z}$, jest równy zero, ponieważ jedną połowę sfery do jej wnętrza wpływa taki sam prąd, jaki wypływa drugą. Równocześnie prąd związany z falą $A(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_0 r}}{r}$ w całości wpływa ze sfery. We wnętrzu sfery powinno więc ubywać cząstek, co byłoby sprzeczne z warunkami stacjonarności

Wskazówka: Strumień cząstek padających, po przejściu przez obszar rozpraszania, powinien być słabszy, niż na początku, ponieważ część cząstek ulega rozproszeniu. Równocześnie jednak fala płaska $\beta e^{ik_0 z}$ ma taką samą amplitudę przed, co i za centrum rozpraszania. Jak to jest możliwe?

Wracamy teraz do zagadnienia, które wcześniej odłożyliśmy: nie znając pełnej funkcji falowej $\Psi(\vec{x})$ nie znamy amplitudy. Przybliżenie (pomysłu M. Borna), którego niżej dokonamy, jest próbą obejścia tego problemu.

Założmy, że efekt rozpraszania jest słaby, czyli że pole sił, z którym mamy do czynienia, jest na tyle słabe, iż fala płaska pozostaje wszędzie dominującym składnikiem w funkcji $\Psi(\vec{x})$. Jeżeli założenie to jest spełnione, to możemy przy-

puścić, że wstawiając do gęstości $\rho(\vec{x}) = \frac{2mV(\vec{x})}{\hbar^2} \Psi(\vec{x})$ falę płaską w miejsce funkcji $\Psi(\vec{x})$ popełnimy tylko niewielki błąd w obliczeniu fali rozproszonej

$-\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik_0|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \rho(\vec{x}') d^3x'$, gdzie teraz $\rho(\vec{x}) = \frac{2m\beta V(\vec{x})}{\hbar^2} e^{ik_0z}$. To właśnie jest

tzw. **pierwsze przybliżenie Borna**. Mamy więc

$$\Psi(\vec{x}) \approx \beta e^{ik_0z} - \frac{\beta m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik_0|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} V(\vec{x}') e^{ik_0z'} d^3x'.$$

Kolejne przybliżenia polegają oczywiście na podstawieniu tak wyliczonej funkcji falowej do gęstości $\rho(\vec{x})$ itd. Korzystając ze wzoru na stronie 167 otrzymujemy dla pierwszego przybliżenia

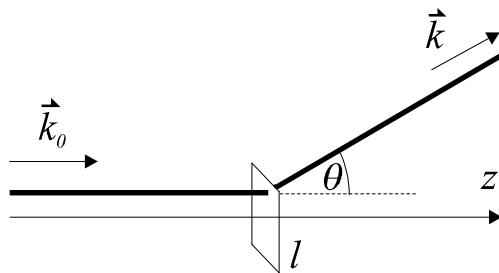
$$\Psi(\vec{x}) \approx \beta e^{ik_0z} - \frac{\beta m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik_0r}}{r} \int e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{x}'} V(\vec{x}') d^3x' \equiv \beta e^{ik_0z} + A(\vec{k}_0, \vec{k}) \frac{e^{ik_0r}}{r},$$

gdzie \vec{k}_0 jest podzielonym przez \hbar pędem cząstek padających a wektor $\vec{k} \equiv k_0 \vec{n}$ odpowiada pędowi cząstek rozproszonych wpadających do detektora ustawionego w punkcie \vec{x} . Zauważmy, że w pierwszym przybliżeniu Borna amplituda rozpraszania jest, z dokładnością do współczynnika, transformatą Fouriera potencjału względem wektorowej zmiennej $\Delta\vec{k} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k} = \frac{1}{\hbar}(\vec{p}_0 - \vec{p})$ proporcjonalnej do pędu przekazanego przez cząstkę rozpraszaną w czasie rozpraszania.

ZADANIE

Obliczyć amplitudę rozpraszania $A(\vec{k}_0, \vec{k})$ w pierwszym przybliżeniu Borna dla (fikcyjnego) pola opisanego potencjałem o nośniku w kształcie kwadratowej płytki o boku l według przepisu:

$$V(\vec{x}) = \frac{\alpha}{l^2} \delta(z) \cdot \begin{cases} 1 & \text{gdy } |x| < \frac{l}{2} \text{ i } |y| < \frac{l}{2}, \\ 0 & \text{poza tym} \end{cases}.$$



Odpowiedź:
$$A = -\frac{2\alpha\beta m}{\pi\hbar^2} \frac{\sin\left(\Delta k_x \frac{l}{2}\right)}{\Delta k_x l} \frac{\sin\left(\Delta k_y \frac{l}{2}\right)}{\Delta k_y l}, \text{ gdzie}$$

$$\Delta \vec{k} \equiv \vec{k}_0 - \vec{k}.$$

Przedyskutować zachowanie się amplitudy dla rozpraszania w przód, czyli dla $\theta = 0$ (przekaz pędu zmierza wówczas do zera) a w szczególności pokazać, że dla dużych l (tzn. $l \gg \frac{1}{k_0}$) amplituda ma wyraźne maksimum w przód (czyli dla zerowych kątów rozpraszania) i szybko spada dla rosnących kątów θ . Zbadać granicę $l \rightarrow \infty$.

Dla $l \ll \frac{1}{k_0}$ amplituda prawie nie zależy od kąta rozpraszania. Rozważyć

skrajną sytuację, gdy $V(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x})$. Przykład ten pozwala zrozumieć przyczyny, dla których postęp w badaniach nad strukturą cząstek elementarnych wymaga budowania akceleratorów dostarczających cząstek o coraz większych energiach: dla cząstek powolnych (małe k_0) spełniona jest druga nierówność i nasza płytka daje takie rozpraszanie, jak gdyby była punktem rozpraszającym, czyli jej struktura nie jest widoczna. Dopiero zastosowanie dostatecznie wysokoenergetycznych cząstek (dostatecznie krótkiej fali) daje rozkład kątowy niosący informację o strukturze pola rozpraszającego.

ZADANIE

Pokazać, że w przypadku, gdy potencjał rozpraszający jest sferycznie symetryczny, tzn. gdy $V(\vec{x}) = V(r)$, amplituda $A(\vec{k}_0, \vec{k})$ zależy tylko od kąta θ i wyraża się wzorem:

$$A(\vec{k}_0, \vec{k}) = -\frac{2\beta m}{\hbar^2 |\vec{k}_0 - \vec{k}|} \int_0^\infty r V(r) \sin(|\vec{k}_0 - \vec{k}| r) dr = A(\theta)$$

ZADANIE

Obliczyć (w pierwszym przybliżeniu Borna) różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie naładowanych cząstek o masie m na ekranowanym polu kulombowskim o potencjale $V(r) = \frac{\alpha}{r} e^{-\frac{r}{r_0}}$.

Wynik:
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{2m\alpha}{\hbar^2 \left(4k_0^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{r_0^2} \right)} \right]^2.$$

Porównać ten wzór ze **wzorem Rutherforda** wyprowadzanym zwykle na ćwiczeniach z mechaniki klasycznej.

Dla sferycznie symetrycznych potencjałów rozpraszających o małym zasięgu, stosuje się podejście zwane opisem rozpraszania poprzez rozkład na

FALE PARCJALNE

Wiemy już, że funkcja falowa zagadnienia rozproszeniowego ze sferycznie symetrycznym potencjałem winna z jednej strony spełniać równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r,\theta,\varphi} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad E > 0,$$

a z drugiej — dla $r \gg d$ (gdzie d jest zasięgiem sił rozpraszających) — powinna być postaci

$$\Psi(\vec{x}) = \beta e^{ikz} + A(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}.$$

Funkcja Ψ nie zależy od kąta φ , jest więc funkcją własną operatora \hat{L}_z do wartości własnej $\hbar m = 0$, chociaż nie jest funkcją własną operatora \hat{L}^2 . Przypomnijmy, że jest to zgodne z przewidywaniami klasycznymi: moment pędu cząstki lecącej równoległe do osi z jest do niej prostopadły a moduł momentu pędu nie jest określony, jeżeli nie znamy odległości między torem cząstki nadlatującej i osią z (tzw. **parametr zderzenia**).

Funkcja Ψ musi więc mieć postać superpozycji

$$\Psi = \sum_l f_l(r) P_l(\cos \theta),$$

gdzie każdy składnik sumy z osobna (każda **fala parcjalna**) spełnia równanie

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r,\theta,\varphi} + V(r) \right] f_l(r) P_l(\cos \theta) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] f_l(r) P_l(\cos \theta) = E f_l(r) P_l(\cos \theta), \end{aligned}$$

czyli

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

i jest wspólną funkcją własną operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z .

Podstawiając $f_l(r) = \frac{R_l(r)}{r}$ dostajemy równanie

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R_l(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) R_l(r), \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Równanie to wyznacza funkcje $R_l(r)$ z dokładnością do dowolnych stałych multiplikatywnych, czyli nie zawężając ogólności rozważań możemy napisać

$$\Psi = \sum_l (2l+1) i^l \frac{R_l(r)}{2ikr} P_l(\cos \theta).$$

Pozostawiając w równaniu na funkcje $R_l(r)$ człony wiodące dla $r \gg \frac{1}{k}$ i

dla $r \gg d$ ($\frac{1}{k}$ jest rzędu długości fali de Broglie'a cząstek padających, r jest odległością od centrum rozpraszania do licznika, gdzie następuje porównanie teoretycznie wyliczonej funkcji falowej z danymi pomiarowymi, zaś d oznacza zasięg sił rozpraszających)

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] R_l(r) = 0$$

dowiadujemy się, że daleko od punktu $r = 0$ powinno zachodzić (stałą β wyodrębniliśmy dla wygody)

$$R_l(r) = \beta (C_{1l} e^{-ikr} + C_{2l} e^{ikr}),$$

czyli

$$\Psi \xrightarrow{r \gg \frac{1}{k}, d} \beta \sum_l (2l+1) i^l \frac{C_{1l} e^{-ikr} + C_{2l} e^{ikr}}{2ikr} P_l(\cos \theta),$$

co porównane z innym zapisem tej samej funkcji (por. str. 156 i zadanie na str. 79)

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{x}) &= \beta e^{ikz} + \Psi_{\text{rozpr}}(r, \theta) = \beta \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) + \Psi_{\text{rozpr}}(r, \theta) \\ &\xrightarrow{r \gg \frac{1}{k}, d} \beta \sum_l (2l+1) i^l \frac{-i^l e^{-ikr} + (-i)^l e^{ikr}}{2ikr} P_l(\cos \theta) + A(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \end{aligned}$$

pozwała wyznaczyć stałe C_{1l} . (Skorzystaliśmy tu z asymptotycznej postaci funkcji Bessela podanej w zadaniu na str. 79.) Z tego drugiego zapisu wynika bowiem, że fale zbieżne e^{-ikr} obecne są tylko w fali płaskiej a brak ich w fali rozproszonej. Mamy więc

$$C_{1l} = -i^l,$$

natomiast

$$A(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \Psi - \beta e^{ikz} = \beta \sum_l (2l+1) i^l \frac{(C_{2l} - (-i)^l)}{2ik} P_l(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r},$$

czyli

$$A(\theta) = \beta \sum_l (2l+1) i^l \frac{(C_{2l} - (-i)^l)}{2ik} P_l(\cos \theta).$$

Wyjaśnimy teraz przyczyny, dla których opisane ujęcie bywa opłacalne.

Korzystaliśmy już z tego, że falę płaską, która w naszym przypadku opisuje cząstki nadlatujące i przeznaczone do rozpraszania, można rozłożyć na wspólne funkcje własne operatorów energii kinetycznej, \hat{L}^2 i \hat{L}_z

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta),$$

Każdy ze składników tej sumy spełnia swobodne równanie Schrödingera (por. zadanie na str. 79). Wyobraźmy sobie, że w fali płaskiej zlikwidowaliśmy wszystkie składniki oprócz składnika $j_l(kr) P_l(\cos \theta)$. Jak już wiemy, dla dużych wartości swego argumentu funkcja Bessela przybiera postać superpozycji dwóch fal sferycznych: zbieżnej i rozbieżnej wg wzoru

$$j_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{2ikr} \left(-i^l e^{-ikr} + (-i)^l e^{ikr} \right).$$

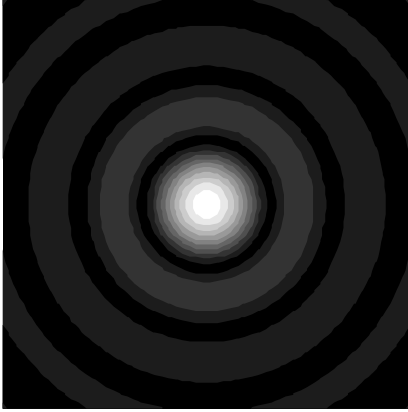
Fala płaska, a więc także powyższy jej składnik, nie są oczywiście rozwiązaniami równania Schrödingera

$$\left[-\hbar^2 \frac{\Delta_{r,\theta,\varphi}}{2m} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

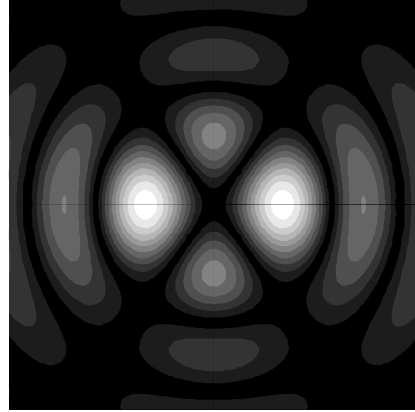
(byłyby nimi, gdyby usunąć pole sił rozpraszających). Spodziewamy się więc, że

każda fala zbieżna $\frac{e^{-ikr}}{r} P_l(\cos \theta)$ będąca składnikiem fali płaskiej, po wejściu do obszaru działania sił rozpraszających zacznie ulegać nie znanej na razie modyfikacji, której skutek „zobaczmy” w fali rozbieżnej.

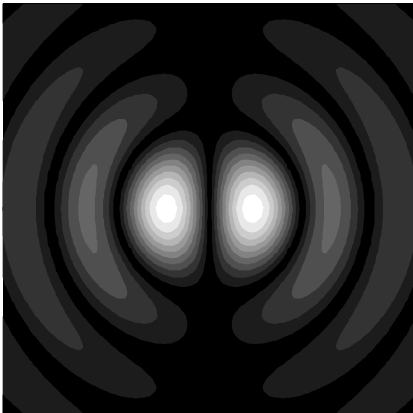
Obejrzyjmy diagramy pokazujące przestrzenny rozkład modułów swobodnych **fal parcjalnych**, czyli funkcji $j_l(kr) P_l(\cos \theta)$ dla różnych wartości parametru l , poczynając od $l = 0$. Oś z na tych diagramach jest pozioma i przebiega w płaszczyźnie papieru przez ich środek, w którym wypada punkt $r = 0$. Bok każdego diagramu odpowiada odcinkowi $20 \cdot k^{-1}$ a stopień rozjaśnienia jest proporcjonalny do modułu funkcji falowej.



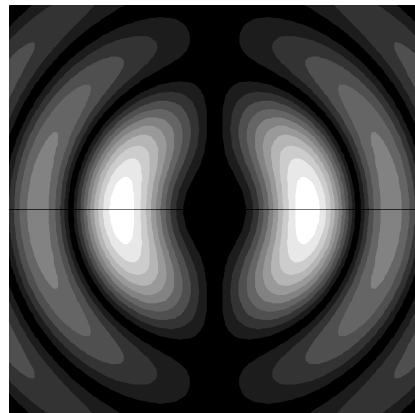
$$|j_0(kr)P_0(\cos\theta)|$$



$$|j_2(kr)P_2(\cos\theta)|$$



$$|j_1(kr)P_1(\cos\theta)|$$



$$|j_3(kr)P_3(\cos\theta)|$$

Zauważmy, że im większa jest wartość parametru l (czyli im większy kwadrat orbitalnego momentu pędu a więc – klasycznie – im dalej od osi z leci cząstka), tym większy jest ciemny obszar na środku diagramu. Oznacza to, że dla danej energii cząstek padających (czyli dla danej wartości parametru k) fala parcjalna odpowiadająca dostatecznie dużej wartości parametru l "nie zauważy" krótkozasięgowego potencjału rozpraszającego i zachowa się tak, jak gdyby pola rozpraszającego w ogóle nie było!

Wynika z tego, że wspomniane wyżej modyfikacje, jakim podlegają fale parcjalne, dotyczą tylko pierwszych kilku fal parcjalnych a pozostałe spełniają swobodne równanie Schrödingera

$$\left[-\hbar^2 \frac{\Delta_{r,\theta,\varphi}}{2m} \right] j_l(kr) P_l(\cos \theta) = E j_l(kr) P_l(\cos \theta),$$

bo tam gdzie nie znika potencjał $V(r)$, zeruje się funkcja $j_l(kr) P_l(\cos \theta)$, czyli ich iloczyn może być usunięty z równania.

Dla dostatecznie małego zasięgu potencjału i dostatecznie małych energii cząstek padających (małe wartości k), efektywnego rozpraszania dozna tylko fala $l = 0$. Dla coraz większych energii cząstek padających, do rozpraszania będą się włączać kolejne fale parcjalne. Wynik ten można było przewidzieć zważywszy, że dużej wartości orbitalnego momentu pędu odpowiada przy zadanej energii odpowiednio duży parametr zderzenia – cząstki nadlatujące z dużym parametrem zderzenia nie wchodzi do obszaru działania sił rozpraszających i zachowują się, jak cząstki swobodne.

Przy zadanej energii cząstek padających $E = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ i zasięgu potencjału d , prawie wszystkie składniki sumy w rozwinięciu

$$\begin{aligned} \beta e^{ikz} &= \beta \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \\ &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{\beta}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left[\frac{-i^l e^{-ikr} + (-i)^l e^{ikr}}{r} \right] P_l(\cos \theta), \end{aligned}$$

nie ulegną więc żadnej modyfikacji na skutek działania pola rozpraszającego, a zmianie ulegną tylko te składniki, dla których zachodzi

$$\sqrt{l(l+1)} < kd \quad (\text{dlaczego?}).$$

Wyobraźmy sobie bowiem fikcyjną sytuację, gdy w stronę punktu $r = 0$ kierowana jest fala $-i^l \frac{e^{-ikr}}{kr} P_l(\cos \theta)$. Jeżeli nie ma sił rozpraszających, albo ich zasięg jest zbyt mały (dla danych l i k), to fala ta powróci jako fala rozbieżna postaci $(-i)^l \frac{e^{ikr}}{kr} P_l(\cos \theta)$. Dopiero, gdy wokół punktu $r = 0$ mamy pole sił rozpraszających o dostatecznie dużym zasięgu, to fala powracająca będzie zmieniona przybierając postać $C_{2l} \frac{e^{ikr}}{kr} P_l(\cos \theta)$: przy małym zasięgu pola rozpraszają-

cego obliczenie amplitudy sprowadza się do znalezienia tylko jednej lub kilku nowych stałych C_{2l} (dla pierwszej lub pierwszych kilku wartości parametru l) — pozostałe będą niezmiennione i wyniosą $C_{2l} = (-i)^l$. Oznacza to, że wyprowadzony wcześniej wzór na amplitudę zawiera w rzeczywistości tylko pierwszy lub kilka pierwszych składników, ponieważ pozostałe wynoszą zero.

Jak już wiemy, pełna funkcja falowa może być w granicy $r \rightarrow \infty$ opisana wzorem

$$\begin{aligned}\Psi \xrightarrow{r \gg \frac{1}{k}, d} & \beta \sum_l (2l+1) i^l \frac{C_{1l} e^{-ikr} + C_{2l} e^{ikr}}{2ikr} P_l(\cos \theta) = \\ & = \frac{\beta}{2ik} \sum_l (2l+1) i^l \frac{-i^l e^{-ikr} + C_{2l} e^{ikr}}{r} P_l(\cos \theta).\end{aligned}$$

Jakie wartości przyjmują stałe C_{2l} dla tych fal parcjalnych, które realnie odczuwają obecność pola?

Przede wszystkim pokażmy, że moduły tych liczb pozostaną równe jeden. Wynika to z równania ciągłości, co zauważymy rozwiązując kolejne zadanie:

ZADANIE

Otoczyć centrum rozpraszania makroskopową powierzchnią sferyczną ($r \gg \frac{1}{k}, d$) i na tej sferze zbilansować prąd parcjalnej funkcji falowej

$$\Psi_l = \frac{\beta}{2ik} (2l+1) i^l \frac{-i^l e^{-ikr} + C_{2l} e^{ikr}}{r} P_l(\cos \theta).$$

Na tej podstawie pokazać, że $|C_{2l}| = 1$.

Rozwiązanie:

Każda fala parcjalna z osobna jest rozwiązaniem równania Schrödingera niezależnego od czasu, czyli jest częścią przestrzenną rozwiązania stacjonarnego. Wynika z tego, że prąd fali parcjalnej, scałkowany po dowolnej powierzchni zamkniętej, na przykład po takiej, jaką wskazano w temacie zadania, powinien dawać zero. Do obliczenia gęstości prądu

$$\vec{j}_{(l)} = \frac{\hbar}{2im} (\bar{\Psi}_l \vec{\nabla} \Psi_l - \Psi_l \vec{\nabla} \bar{\Psi}_l)$$

potrzebny nam będzie gradient zapisany we współrzędnych sferycznych

$$\begin{aligned}
 A(\theta) &= \frac{\beta}{2ik} \sum_l (2l+1) i^l \left((-i)^l S_l - (-i)^l \right) P_l(\cos \theta) \\
 &= \frac{\beta}{2ik} \sum_l (2l+1) (S_l - 1) P_l(\cos \theta),
 \end{aligned}$$

a pełna funkcja falowa może być zapisana na dwa sposoby:

$$\Psi = \beta e^{ikz} + \frac{\beta}{2ik} \sum_l (2l+1) (S_l - 1) P_l(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r},$$

$$\Psi = \frac{\beta}{2ikr} \sum_l (2l+1) \left(S_l e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr} \right) P_l(\cos \theta).$$

Należy pamiętać, że sumowanie w pierwszym wzorze obejmuje realnie tylko te składniki, dla których $S_l \neq 1$, czyli składniki odpowiadające tylko tym falom parcyjnym, które „widzą” pole rozpraszające.

Wyprowadzając w rozdziale 13 równanie ciągłości zwróciliśmy uwagę na to, że jest ono spełnione między innymi dzięki temu, że potencjał jest reprezentowany funkcją rzeczywistą. Napisaliśmy też, że w innym przypadku odnotujemy manko w bilansie prądu. Uwaga ta zapowiada kolejne zadanie:

ZADANIE

Założmy, że niektóre cząstki nadlatujące, reprezentowane falą płaską, mogą rozpraszać się nieelastycznie, co oznacza, że nie zostaną one odnotowane jako cząstki wylatujące z energią $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Pokazać, że w takim przypadku przesunięcia fazowe δ_l będą liczbami zespolonymi a $|S_l| < 1$.

Wskazówka: Skorzystać z wyników poprzedniego zadania dla zbilansowania prądu cząstek o energii E . W przypadku, gdy część cząstek rozprasza się nieelastycznie, bilans ten będzie ujemny (tzn. więcej cząstek o energii E będzie wchodzić do powierzchni otaczającej centrum rozpraszające, niż z niej wychodzić).

ZADANIE

Pokazać, że całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne wyraża się wzorem

$$\sigma_{el} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S_l|^2 \leq \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1).$$

Pokazać, że całkowity przekrój czynny dla rozpraszania nieelastycznego spełnia wzór³

$$\sigma_{nel} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - |S_l|^2) \leq \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1).$$

Pokazać, że dla sumy przekrojów czynnych zachodzi

$$\sigma_{tot} \equiv \sigma_{el} + \sigma_{nel} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - \operatorname{Re}(S_l)).$$

Górne granice sumowania w powyższych wzorach zależą od tego, ile fal parcjalnych bierze udział w rozpraszaniu.

Przez bezpośrednie wyliczenie udowodnić **twierdzenie optyczne**:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} \left[\frac{A(0)}{\beta} \right],$$

które często formułuje się następująco: całkowity przekrój czynny równy jest (z dokładnością do współczynnika) urojonej części amplitudy dla elastycznego rozpraszania w przód.

Pokazać, że rozpraszaniu nieelastycznemu zawsze musi towarzyszyć rozpraszanie elastyczne. Jak można bezpośrednio zrozumieć, że tak musi być?

Wskazówka:

Rozpraszaniu cząstek musi towarzyszyć zmniejszenie amplitudy wiązki cząstek padających, jeśli oglądać ją za centrum rozpraszającym, a to może nastąpić tylko na zasadzie...

W sensie akademickim, zagadnienie opisu rozpraszania za pomocą analizy parcjalnej sprowadza się do obliczenia przesunięć fazowych δ_l przy zadanym polu sił rozpraszających. Zwykle stosuje się przy tym metody przybliżone, dostosowane do konkretnego potencjału. Przykłady można znaleźć w podręcznikach Schiffa i Dawydowa⁴. Należy jednak pamiętać, że robocze zastosowanie teorii rozpraszania (i ta uwaga odnosi się do całego bieżącego rozdziału) przewiduje zwykle kolejność dokładnie odwrotną: n i e z n a m y pola sił, czyli mierzymy przekrój czynny i staramy się tak dobrać model opisujący pole sił, aby wyliczony dla tego modelu różniczkowy przekrój czynny możliwie dobrze pasował do wyników doświadczalnych.

³ Por. Białkowski G., Sosnowski R.: „Cząstki elementarne”, PWN, Warszawa 1971; §IV/2.

⁴ Schiff L. I.: „Mechanika kwantowa”, PWN, Warszawa 1977.

Dawydow A. S.: „Mechanika kwantowa”, PWN, Warszawa 1967.

15

TRANSLACJE I OBROTY

W mechanice kwantowej pełna informacja o stanie obiektu fizycznego zawarta jest w jego wektorze stanu $|\Psi\rangle$ (ograniczymy się do konfiguracyjnej przestrzeni Hilberta). Przesunięcie przestrzenne (**translacja**) obiektu o wektor $d\vec{a}$ musi być w przestrzeni Hilberta odnotowane zmianą $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi'\rangle$, o której na razie niczego nie wiemy.

Przejdźmy do reprezentacji położeń. Stan obiektu przed jego translacją opisany jest funkcją $\Psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \Psi \rangle$. Po przesunięciu przestrzennym obiektu o wektor $d\vec{a}$ jego funkcja falowa ulega zmianie: funkcja $\Psi(\vec{x})$ zostaje zastąpiona nową funkcją $\Psi'(\vec{x})$, przy czym

$$\Psi'(\vec{x} + d\vec{a}) = \Psi(\vec{x}).$$

Interesuje nas zmiana funkcji falowej, opisującej obiekt fizyczny, przy jego translacji, czyli różnica

$$\begin{aligned} d\Psi(\vec{x}) &= \Psi'(\vec{x}) - \Psi(\vec{x}) = \Psi(\vec{x} - d\vec{a}) - \Psi(\vec{x}) \\ &= [\Psi(\vec{x}) - \vec{\nabla}\Psi \cdot d\vec{a}] - \Psi(\vec{x}) = -\vec{\nabla}\Psi \cdot d\vec{a}. \end{aligned}$$

Mamy więc:

$$\Psi'(\vec{x}) = \Psi(\vec{x}) + d\Psi(\vec{x}) = \left[\hat{1} - d\vec{a} \cdot \vec{\nabla} \right] \Psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} d\vec{a} \cdot \hat{\vec{p}} \right] | \Psi \rangle,$$

czyli

$$|\Psi'\rangle = \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \cdot d\vec{a} \right] |\Psi\rangle = \hat{T}_{d\vec{a}} |\Psi\rangle.$$

Operator $\hat{T}_{d\vec{a}} = \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \cdot d\vec{a} \right]$ reprezentuje w przestrzeni Hilberta operację translacji o wektor $d\vec{a}$. Wyprowadzimy teraz postać tego operatora dla skończonej translacji \vec{a} .

Ograniczymy się na razie do translacji wzdłuż osi x o odcinki oznaczane symbolami a_x , b_x itd. Przede wszystkim powinno zachodzić

$$\hat{T}_{a_x} \hat{T}_{b_x} = \hat{T}_{b_x} \hat{T}_{a_x} = \hat{T}_{a_x+b_x},$$

ponieważ przesunięcie obiektu fizycznego o odcinek a_x a potem (ciągle wzdłuż osi x -ów!) o odcinek b_x (lub w odwrotnej kolejności) powinno być równoważne jego przesunięciu o odcinek $a_x + b_x$.

Operator $\hat{T}_{da_x} = \left[\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x da_x \right]$ potraktujemy jako początek szeregu potęgowego, w którym odrzucono wszystkie wyrazy od drugiego rzędu w górę. Dla skończonego przesunięcia a_x poszukujemy operatora \hat{T}_{a_x} w postaci

$$\hat{T}_{a_x} = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{t}_k (a_x)^k,$$

przy czym wiemy już, że $\hat{t}_0 = \hat{1}$, oraz że $\hat{t}_1 = -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x$.

Możemy teraz napisać:

$$\hat{T}_{a_x} \hat{T}_{b_x} = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{t}_k a_x^k \sum_{l=0}^{\infty} \hat{t}_l b_x^l = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=0}^n \hat{t}_s a_x^s \hat{t}_{n-s} b_x^{n-s} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=0}^n \hat{t}_s \hat{t}_{n-s} a_x^s b_x^{n-s}.$$

Z drugiej strony powinno zachodzić

$$\hat{T}_{a_x} \hat{T}_{b_x} = \hat{T}_{a_x+b_x} = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{t}_n (a_x + b_x)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{t}_n \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} a_x^s b_x^{n-s}$$

i z porównania operatorowych "współczynników" przy jednakowych potęgach mamy

$$\hat{t}_s \hat{t}_{n-s} = \hat{t}_n \binom{n}{s},$$

a więc w szczególności dostajemy wzór rekurencyjny $\hat{t}_1 \hat{t}_{n-1} = n \hat{t}_n$.

Korzystając z tego, że $\hat{t}_1 = -\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x$, mamy od razu:

$$\hat{t}_2 = \frac{1}{2} \hat{t}_1 \hat{t}_1 = \frac{1}{2} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right)^2,$$

$$\hat{t}_3 = \frac{1}{3} \hat{t}_1 \hat{t}_2 = \frac{1}{3!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right)^3,$$

,.....,

$$\hat{t}_n = \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right)^n.$$

Mamy więc ostatecznie operator translacji wzdłuż osi x w postaci

$$\hat{T}_{a_x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \right)^n a_x^n = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_x a_x}.$$

Podobnie translacje w kierunkach osi y i z reprezentowane są operatorami

$$\hat{T}_{a_y} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_y a_y}, \quad \hat{T}_{a_z} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{p}_z a_z},$$

a **operator translacji** w dowolnym kierunku \vec{a} ma postać

$$\hat{T}_{\vec{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{a}}$$

(operatory składowych pędu komutują, więc możemy tak napisać). W niektórych podręcznikach znajdziemy zapis z plusem w eksponencie: jest to kwestia wyboru konwencji zwrotu wektora przesunięcia od starego obiektu do nowego (jak u nas) lub odwrotnie.

Zauważmy, że operator translacji jest unitarny:

$$\hat{T}_{\vec{a}} \hat{T}_{\vec{a}}^+ = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{p} \cdot \vec{a}} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{p} \cdot \vec{a}} = \hat{1}.$$

Podobnie dowodzi się, że operator odpowiedzialny za nieskończenie mały obrót obiektu fizycznego wokół określonego w zwykłej przestrzeni trójwymiarowej wektora jednostkowego \vec{n} o kąt $d\alpha$ ma postać

$$\hat{O}(\vec{n}, d\alpha) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n} d\alpha,$$

zaś **operator** skończonego **obrotu** o kąt α wyraża się wzorem

$$\hat{O}(\vec{n}, \alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n} \alpha}.$$

ZADANIE

Sprawdzić, że wszystkie operatory translacji (i podobnie wszystkie operatory obrotów) stanowią grupę względem składania przekształceń.

Przyjąć bez dowodu, że złożenie dwóch obrotów w przestrzeni trójwymiarowej jest obrotem. (Do tego zagadnienia wrócimy w ostatnim zadaniu, na końcu rozdziału.)

Czy grupa translacji jest przemienne? A grupa obrotów? (por. ostatnie zadanie w tym rozdziale.) Znaleźć błąd w następującym rozumowaniu:

Rozważamy dwa obroty reprezentowane w przestrzeni Hilberta operatorami:

$\hat{O}(\vec{n}_1, \varphi_1)$, $\hat{O}(\vec{n}_2, \varphi_2)$. Operatory te komutują, ponieważ

$$\begin{aligned} \hat{O}(\vec{n}_1, \varphi_1) \hat{O}(\vec{n}_2, \varphi_2) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_1 \varphi_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_2 \varphi_2} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot (\vec{n}_1 \varphi_1 + \vec{n}_2 \varphi_2)} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot (\vec{n}_2 \varphi_2 + \vec{n}_1 \varphi_1)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_2 \varphi_2} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_1 \varphi_1} = \hat{O}(\vec{n}_2, \varphi_2) \hat{O}(\vec{n}_1, \varphi_1). \end{aligned}$$

Wskazówka: Zbadać wzór $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_1 \varphi_1} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n}_2 \varphi_2} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot (\vec{n}_1 \varphi_1 + \vec{n}_2 \varphi_2)}$ rozwijając obydwie jego strony w szereg do drugiego rzędu włącznie.

Elementy grup, o których mowa w zadaniu, numerowane są parametrami ciągłymi (kątami obrotu i współrzędnymi wektora jednostkowego w przypadku grupy obrotów a współrzędnymi wektora przesunięcia w przypadku grupy translacji).

Grupy tego rodzaju nazywamy **grupami Liego**, zaś operatory występujące w wykładnikach eksponent są elementami **algebr Liego**.

Operatory $i\hbar\hat{t}_1$ (czyli w przypadku grupy translacji operator \hat{p} , a w przypadku obrotów operator \hat{L}) nazywamy **generatorami** odpowiedniej grupy Liego.

Obydwie opisane wyżej transformacje rozważyliśmy w **wersji czynnej**, to znaczy przesuwaliśmy lub obracaliśmy obiekt fizyczny względem układu odniesienia $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$. Wspominamy o tym, ponieważ niżej odniesiemy się do biernej wersji tych transformacji.

Wynikająca z hermitowskości generatorów unitarność operatorów reprezentujących translacje i obroty jest ich cechą nieprzypadkową. Wiemy bowiem, że tylko transformacje unitarne gwarantują niezmienniczość iloczynu skalarnego dowolnych dwóch wektorów w przestrzeni Hilberta. Jeżeli więc mamy dwa wektory $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$ w przestrzeni Hilberta, odpowiadające dwóm stanom jakiegoś obiektu fizycznego, to ich iloczyn skalarny nie powinien się zmieniać, kiedy dokonujemy przesunięcia lub obrotu tego obiektu. Aby to zrozumieć, wystarczy wyobrazić sobie **bierną wersję** wykonywanych transformacji: obiekt fizyczny pozostawiamy w spokoju a odpowiedniej transformacji dokonujemy na układzie wektorów bazowych $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$, z tym, że przesuwamy lub obracamy w przeciwnym kierunku. W wyniku tak wykonanej transformacji, końcowa relacja między obiektem fizycznym a trójwymiarową bazą jest taka sama, jak w przypadku transformacji czynnej. Jednak tym razem obiekt fizyczny nie ulega żadnej zmianie, w szczególności zmianie nie ulegają wektory $|\Phi\rangle, |\Psi\rangle$ a więc ich iloczyn skalarny nie zmieni się.

ZADANIE (dla dociekliwych)

Pokazać, że bierna transformacja wykonana w świecie trójwymiarowym indukuje bierną transformację w przestrzeni Hilberta (jako bazy w przestrzeni Hilberta można na przykład użyć wektorów własnych operatora położenia).

Na koniec warto podkreślić, że przedstawiliśmy tu tylko dwa przykłady grup symetrii, jakie występują w mechanice kwantowej. Temat jest znacznie szerszy, wystarczy wymienić grupę Lorentza-Poincarego związaną z dowolnością wyboru inercyjnego układu odniesienia, czy grupy unitarne wykorzystywane w związku z klasyfikacją cząstek elementarnych.

Bardzo skrótowo potraktowaliśmy też zagadnienie reprezentacji **grupy obrotów** w przestrzeni konfiguracyjnej. Przestrzeniami nieredukowalnych reprezentacji tej grupy (patrz definicja na str. 194) okazują się być $(2l+1)$ -wymiarowe podprzestrzenie rozpięte na wektorach $|l, m\rangle$, $m = -l, \dots, l$, gdzie transformacje obrotów opisywane są macierzami unitarnymi o rozmiarach $(2l+1) \times (2l+1)$

(tzw. funkcje $D_{m,m'}^l(\vec{n}, \varphi)$ ¹). Zainteresowanych odsyłamy do bardziej specjalistycznych opracowań².

Rozwiążmy jeszcze zadanie, które zapozna nas z reprezentacją obrotów w dwuwymiarowej przestrzeni S , odpowiadającej spinowi połówkowemu.

ZADANIE

Wychodząc od ogólnej formuły na operator obrotu reprezentowany w 2-wymiarowej zespolonej przestrzeni spinu $\frac{1}{2}$ unitarnym operatorem

$$\hat{O}(\vec{n}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{S}} \cdot \vec{n} \varphi} \quad (\text{gdzie } \hat{\vec{S}} = \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z \text{ – por. rozdział 8})$$

wyprowadzić trzy macierze unitarne reprezentujące³ w bazie $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ operatory obrotów wokół osi x, y, z o kąty – odpowiednio α, β, γ .

Uwaga: kąty α, β, γ nie są kątami Eulera, o których jest mowa w przypisie 1!

Rozwiązanie:

¹ W literaturze funkcje $D_{m,m'}^l$ podaje się zwykle w zależności od **kątów Eulera** α, β, γ .

² Zalewski K.: „Wykłady o grupie obrotów”, PWN, Warszawa 1987.
Brzezowski S.: „Spinory”, skrypt UJ, 1995.

³ Określenie **reprezentacja** i jego pochodne używane jest w fizyce w dwóch znaczeniach i podobnie jest w tekście tego zadania:

- Po raz pierwszy użyliśmy go w następującym znaczeniu:
Grupa obrotów wykonywanych w przestrzeni trójwymiarowej (grupa $O(3)$), jako zbiór elementów z określoną "tabliczką mnożenia", może być rozważana jako struktura całkowicie abstrakcyjna, w oderwaniu od czynności obracania obiektów w przestrzeni trójwymiarowej. Tak ją zresztą rozumieją matematycy. Zbiór operacji potocznie nazywanych obrotami jest już tylko jedną z możliwych realizacji tego abstrakcyjnego zbioru – jego reprezentacją w trójwymiarowej przestrzeni wektorowej. Jednak równie uprawnioną (inną) reprezentacją będzie zbiór operacji realizujących obroty np. w przestrzeni Hilberta: obiekt obrócony w trzech wymiarach będzie opisany innym wektorem stanu w przestrzeni Hilberta, niż obiekt nieobrócony.
Czasami używa się terminu "reprezentacja" dla określenia samej przestrzeni, w której działa grupa, ale to już jest żargon.
- Po raz drugi użyliśmy go w znaczeniu macierzy reprezentującej daną operację (lub wektor) w ustalonej bazie. W innej bazie otrzymamy inne macierze, czyli inną reprezentację.

Szukamy macierzowych reprezentacji trzech operatorów:

$$\hat{O}(\vec{e}_x, \alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_x \alpha}, \quad \hat{O}(\vec{e}_y, \beta) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_y \beta}, \quad \hat{O}(\vec{e}_z, \gamma) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_z \gamma}.$$

Obliczymy reprezentację pierwszego z nich. Zapisujemy go w postaci w szeregu

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{S}_x \alpha} = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{i\alpha}{\hbar} \right)^n (\hat{S}_x)^n$$

i korzystamy z tego, że reprezentacja sumy (iloczynu) operatorów jest sumą (iloczynem) macierzy reprezentujących te operatory (reprezentację operatora \hat{S}_x w postaci macierzy $\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ znajdziemy w rozdziale 8)

$$O(\vec{e}_x, \alpha) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{i\alpha}{\hbar} \right)^n \left(\frac{\hbar}{2} \right)^n \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{i\alpha}{2} \right)^n \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^n.$$

Oddzielamy w powyższej sumie składniki "parzyste" od "nieparzystych" i korzystając z tego, że $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} O(\vec{e}_x, \alpha) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} \left(-\frac{i\alpha}{2} \right)^{2k} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \left(-\frac{i\alpha}{2} \right)^{2k+1} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^{2k+1} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} (-1)^k \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{2k} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} (-i) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{2k+1} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} (-i) \sin \frac{\alpha}{2} = \sigma_z \cos \frac{\alpha}{2} - i \sigma_x \sin \frac{\alpha}{2} \end{aligned}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \frac{\alpha}{2} & -i \sin \frac{\alpha}{2} \\ -i \sin \frac{\alpha}{2} & \cos \frac{\alpha}{2} \end{pmatrix},$$

gdzie do trzech **macierzy Pauliego** wymienionych na str. 102 dołączyliśmy czwartą macierz $\sigma_t = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Podobnie dla pozostałych dwóch operatorów otrzymamy

$$O(\vec{e}_y, \beta) = \sigma_t \cos \frac{\beta}{2} - i \sigma_y \sin \frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix},$$

$$O(\vec{e}_z, \gamma) = \sigma_t \cos \frac{\gamma}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\gamma}{2} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\gamma}{2}} \end{pmatrix}.^4$$

Reprezentacja obrotu wokół dowolnego wektora \vec{n} o kąt φ ma postać

$$O(\vec{n}, \varphi) = \sigma_t \cos \frac{\varphi}{2} - i \vec{\sigma} \cdot \vec{n} \sin \frac{\varphi}{2}.$$

ZADANIE

Posługując się ostatnim wzorem udowodnić, że w wyniku złożenia obrotów $O(\vec{n}_1, \varphi_1)$ z obrotem $O(\vec{n}_2, \varphi_2)$ (najpierw wykonujemy pierwszy obrót) otrzymujemy obrót $O(\vec{N}, \Phi)$, gdzie

$$\cos \Phi = \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2,$$

⁴ W podręcznikach spotkać możemy odpowiedniki obliczonych tu trzech macierzy, w których na miejscach kątów α , β , γ wystąpią kąty $-\alpha$, $-\beta$, $-\gamma$, co odpowiada zmianie znaków wszystkich sinusów i przestawieniu eksponent na przekątną trzeciej macierzy. Jest to związane ze swobodą wyboru konwencji ustanawiającej kierunek obrotu. Nasze wzory odpowiadają czynnemu obracaniu obiektu fizycznego o odpowiednie kąty "w prawo", czyli np. w przypadku kąta α obracamy obiektem wokół osi x w kierunku od osi y do osi z .

$$\vec{N} \sin \Phi = \vec{n}_1 \cos \frac{\varphi_1}{2} \sin \frac{\varphi_2}{2} + \vec{n}_2 \cos \frac{\varphi_2}{2} \sin \frac{\varphi_1}{2} + \vec{n}_2 \times \vec{n}_1 \sin \frac{\varphi_1}{2} \sin \frac{\varphi_2}{2}.$$

Jak z tych wzorów widać nieprzemienność grupy obrotów?

Wskazówka: Dla macierzy Pauliego $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ zapisanych jako $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ można dowieść, że dla k, j, l przyjmujących wartości ze zbioru 1,2,3 zachodzi:

$$\sigma_k \sigma_j = \delta_{kj} \sigma_0 + i \varepsilon_{kjl} \sigma_l.$$

16

SYMETRIA – CAŁKI RUCHU – DEGENERACJA

Związek symetrii z całkami ruchu przedstawiliśmy już w rozdziale 13. Po przestudiowaniu rozdziału 15 możemy do tego dodać stwierdzenie, że **całkami ruchu** są **generatory** tych grup przekształceń, względem których Hamiltonian jest symetryczny.

Teraz natomiast zajmiemy się związkiem, jaki zachodzi między **symetrią** i **degeneracją**. Najpierw omówimy go na przykładzie grupy obrotów, potem przytoczymy sformułowanie tego związku w ogólnej postaci.

Symetria względem grupy obrotów oznacza sferyczną symetrię potencjału. Wynika z tego, że znikają komutatory generatorów tej grupy z Hamiltonianem

$$[\hat{L}_{x,y,z}, \hat{H}] = 0,$$

o czym już pisaliśmy na początku rozdziału 7, czyli że Hamiltonian komutuje z unitarnymi operatorami reprezentującymi w przestrzeni Hilberta obroty wykonywane w przestrzeni trójwymiarowej.

Rozważmy dowolny wektor własny $|n\rangle$ Hamiltonianu do wartości własnej E_n

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

i wykonajmy na nim dowolny obrót

$$|\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n} \alpha} |n\rangle.$$

Oznacza to, że obiekt fizyczny, będący w stanie opisanym w przestrzeni Hilberta wektorem $|n\rangle$, obrócono w świecie trójwymiarowym wokół wektora \vec{n} o kąt α . (Nie ma związku między wektorami $|n\rangle$ i \vec{n} .)

Łatwo pokazać, że

$$\hat{H}|\rangle = E_n|\rangle,$$

czyli że wektor przekształcony dowolnym operatorem wziętym z reprezentacji grupy obrotów jest nadal wektorem własnym Hamiltonianu do tej samej wartości własnej, a więc wraz z wektorem wyjściowym należy do tej samej podprzestrzeni degeneracji Hamiltonianu. Stwierdzamy więc, że **grupa symetrii** Hamiltonianu działa na pewno wewnątrz każdej z jego podprzestrzeni degeneracji.

W sposób kompletny zagadnienie to ujmuje tzw. **lemat Schura**, zgodnie z którym macierz komutująca ze wszystkimi macierzami dowolnej **nieredukowalnej grupy** macierzy, musi być wielokrotnością macierzy jednostkowej. Aby wyjaśnić związek tego lematu z omawianym zagadnieniem musimy najpierw wyjaśnić, co to jest nieredukowalna grupa macierzy, albo – co na jedno wychodzi – **nieredukowalna reprezentacja grupy**.

REPREENATACJE REDUKOWALNE I NIEREDUKOWALNE GRUPY

Grupa liniowa, działając w jakiejś przestrzeni, może wybierać w niej **podprzestrzenie niezmiennicze**. (Dla ustalenia uwagi: interpretujemy tu przekształcenia grupowe czynnie). Na przykład grupa obrotów wokół ustalonej osi przechodzącej przez początek układu odniesienia, realizowana w zwykłej przestrzeni 3-wymiarowej, będzie działała wewnątrz płaszczyzny prostopadłej do tej osi i wewnątrz prostej równoległej do tej osi: każdy wektor równoległy do tej płaszczyzny będzie przekształcany (bo interpretujemy czynnie) na inny, ale też równoległy do tej płaszczyzny, a każdy prostopadły (czyli równoległy do osi) na wektor prostopadły. Mówimy, że 3-wymiarowa reprezentacja grupy obrotów wokół ustalonej osi jest **redukowalna**: przestrzeń trójwymiarowa da się przedstawić jako **suma prosta** dwóch przestrzeni, z których każda stanowi odrębną przestrzeń reprezentacji rozważanej grupy. W języku macierzy wygląda to tak:

Jeżeli baza została wybrana „byle jak” w stosunku do ustalonej osi obrotów, to macierze takich obrotów będą ortogonalnymi macierzami 3×3 i przeglądając je trudno będzie zauważyć, że reprezentacja jest redukowalna. Sprawa wyjdzie na jaw dopiero wtedy, kiedy ktoś ustawi bazę tak, aby na przykład oś z była równoległa do osi obrotów. Odpowiednio przerobione macierze reprezentacji przyjmą wtedy po-

stać $\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ c & d & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Większy blok, o rozmiarach 2×2 , jest odpowiedzialny za opis

obrotów w płaszczyźnie (x,y) , a jedynka opisuje trywialne transformacje wektorów równoległych do osi z . Mówimy, że przestrzeń trójwymiarowa okazuje się przestrzenią redukowalną w stosunku do grupy obrotów wokół ustalonej osi i rozpada się na sumę prostą dwóch przestrzeni, w których już działają **reprezentacje nieredukowalne**. (Ta równoległa do osi z jest przypadkowo przestrzenią reprezentacji trywialnej — całą grupę odpowiada jedynka.)

Macierze będące wielokrotnością macierzy jednostkowej komutują ze wszystkimi macierzami i są to jedyne macierze o tej własności. Odwróćmy za-

gadnienie: zadajemy jakiś zbiór macierzy i szukamy macierzy komutujących ze wszystkimi macierzami tego zbioru. Jest jasne, że im większy jest wybrany zbiór, tym na ogół mniejszy będzie zbiór macierzy komutujących z macierzami zbioru. Lemat Schura mówi, że jeżeli ten wybrany zbiór jest nieredukowalną reprezentacją jakiejś grupy, to poszukiwana macierz może być już tylko wielokrotnością macierzy jednostkowej.

Wróćmy do grupy obrotów.

Rozważmy obiekt fizyczny, którego stan opisany jest w przestrzeni Hilberta wektorem $|l, m\rangle$. Obróćmy ten obiekt w dowolny sposób. Nowy wektor, opisujący stan tego obiektu po obrocie, uzyskamy działając na wektor $|l, m\rangle$ operatorem $\hat{O} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n} \alpha}$, gdzie wektor \vec{n} i kąt α odpowiadają obrotowi wykonanemu w trzech wymiarach.

Nietrudno pokazać, że nowy wektor $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{n} \alpha} |l, m\rangle$ jest nadal wektorem własnym operatora \hat{L}^2 do tej samej wartości własnej $\hbar^2 l(l+1)$, chociaż na ogół nie jest już wektorem własnym operatora \hat{L}_z , co nie powinno dziwić. Dowodzi się, że $(2l+1)$ -wymiarowa przestrzeń rozpięta na wektorach $|l, m\rangle$ dla ustalonego l i dla $m \in (-l, \dots, l)$ jest przestrzenią nieredukowalnej reprezentacji grupy obrotów i dlatego właśnie, na mocy lematu Schura, przestrzenie te są podprzestrzeniami degeneracji każdego sferycznie symetrycznego Hamiltonianu. Może się jednak zdarzyć, że sferycznie symetryczny Hamiltonian jest dodatkowo jeszcze symetryczny względem jakiejś większej grupy przekształceń, zawierającej grupę obrotów jako swoją podgrupę. Może się wtedy okazać, że podprzestrzenie rozpięte na wektorach $|l, -l\rangle, \dots, |l, l\rangle$ są "za ciasne" dla tej grupy: grupa wyprowadza poza te podprzestrzenie i trzeba dla niej szukać większych podprzestrzeni (które dopiero są pełnymi podprzestrzeniami degeneracji Hamiltonianu). Dokładnie taką sytuację napotkaliśmy w atomie wodoru: pełna grupa symetrii jego Hamiltonianu zawiera grupę obrotów trójwymiarowych zaledwie jako swoją podgrupę: grupa symetrii jest większa¹ i stąd podprzestrzenie degeneracji są – jak widzieliśmy w rozdziale 7 – większe od tych $(2l+1)$ -wymiarowych, o których była mowa wyżej.

ZADANIE

Rozważmy dowolny wektor własny operatora kwadratu momentu pędu i jego z-owej składowej $|l, m\rangle$. Obiekt fizyczny, którego stan opisany jest w przes-

¹ Schiff L. I.: „Mechanika kwantowa”, PWN, Warszawa 1977, rozdział 7, §30.

trzeni Hilberta tym wektorem, obróćmy teraz wokół osi y o kąt $\frac{\pi}{2}$ (albo o kąt $-\frac{\pi}{2}$), W wyniku tego obrotu, nasz obiekt fizyczny będzie ustawiony w stosunku do osi x tak, jak przed obrotem był ustawiony w stosunku do osi z (dla kąta $-\frac{\pi}{2}$ — odpowiednio odwrotnie). Pokazać, że po takiej operacji nasz obiekt opisany jest wspólnym wektorem własnym operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_x do wartości własnych (odpowiednio) $\hbar^2 l(l+1)$ i $\pm \hbar m$.

Rozwiązanie:

Obrót wokół osi y o kąt $\alpha = \pm \frac{\pi}{2}$ reprezentowany jest w przestrzeni Hilberta operatorem $\hat{O} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_y \left(\pm \frac{\pi}{2} \right)}$.

Pozostaje podzielać operatorami \hat{L}^2 i \hat{L}_x na wektor $\hat{O}|l, m\rangle$:

$$\hat{L}^2 \hat{O}|l, m\rangle = \hat{O} \hat{L}^2 |l, m\rangle = \hat{O} \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) \hat{O}|l, m\rangle.$$

Z operatorem \hat{L}_x zadanie jest nieco bardziej skomplikowane²:

Chcemy pokazać, że (dla przejrzystości rachunku położymy $\hbar = 1$):

$$\hat{L}_x e^{-i\hat{L}_y \left(\pm \frac{\pi}{2} \right)} |l, m\rangle = \pm m e^{-i\hat{L}_y \left(\pm \frac{\pi}{2} \right)} |l, m\rangle.$$

W tym celu wystarczy pokazać, że

$$e^{i\hat{L}_y \left(\pm \frac{\pi}{2} \right)} \hat{L}_x e^{-i\hat{L}_y \left(\pm \frac{\pi}{2} \right)} = \pm \hat{L}_z.$$

Oznaczamy

² Dwa efektywne rozwiązania tego zadania, które tu prezentujemy, podali — odpowiednio — dr Leszek Hadasz i dr Paweł Węgrzyn z Zakładu Teorii Pola Instytutu Fizyki.

$$e^{i\hat{L}_y\alpha}\hat{L}_xe^{-i\hat{L}_y\alpha}=\hat{f}(\alpha)$$

$$\frac{d\hat{f}}{d\alpha}=ie^{i\hat{L}_y\alpha}[\hat{L}_y,\hat{L}_x]e^{-i\hat{L}_y\alpha}=e^{i\hat{L}_y\alpha}\hat{L}_ze^{-i\hat{L}_y\alpha}$$

$$\frac{d^2\hat{f}}{d\alpha^2}=ie^{i\hat{L}_y\alpha}[\hat{L}_y,\hat{L}_z]e^{-i\hat{L}_y\alpha}=-\hat{f}(\alpha)$$

czyli funkcja $\hat{f}(\alpha)$ spełnia równanie oscylatora harmonicznego

$$\frac{d^2\hat{f}}{d\alpha^2}=-\hat{f}(\alpha).$$

Możemy więc napisać:

$$\hat{f}(\alpha)=A\cos\alpha+B\sin\alpha.$$

Warunki „początkowe”:

$$\hat{f}(0)=\hat{L}_x,\quad \hat{f}'(0)=\hat{L}_z,$$

i stąd:

$$\hat{f}(\alpha)=\hat{L}_x\cos\alpha+\hat{L}_z\sin\alpha.$$

Po podstawieniu $\alpha=\pm\frac{\pi}{2}$ otrzymujemy oczekiwany wynik.

Dla zainteresowanych — inne rozwiązanie:

Korzystamy ze wzoru prawdziwego dla dowolnych operatorów liniowych \hat{A}, \hat{B} :

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\left[\hat{A},\dots\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]\dots\right]\right]=\hat{B}+\frac{1}{1!}\left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{2!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+\dots$$

Wybieramy $\hat{A}=i\hat{L}_y\alpha$, $\hat{B}=\hat{L}_x$ i otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
& e^{i\hat{L}_y\alpha}\hat{L}_xe^{-i\hat{L}_y\alpha} \\
&= \hat{L}_x + \frac{1}{1!}[i\hat{L}_y\alpha, \hat{L}_x] + \frac{1}{2!}[i\hat{L}_y\alpha, [i\hat{L}_y\alpha, \hat{L}_x]] + \frac{1}{3!}[i\hat{L}_y\alpha, [i\hat{L}_y\alpha, [i\hat{L}_y\alpha, \hat{L}_x]]] + \dots \\
&= \hat{L}_x + \frac{1}{1!}i\alpha(-i\hat{L}_z) + \frac{1}{2!}(i\alpha)^2\hat{L}_x + \frac{1}{3!}(i\alpha)^3(-i\hat{L}_z) + \dots \\
&= \hat{L}_x\left(1 + \frac{1}{2!}(i\alpha)^2 + \frac{1}{4!}(i\alpha)^4 + \dots\right) \\
&\quad + \hat{L}_z\left(\frac{1}{1!}(-i)\alpha + \frac{1}{3!}(-i)(i\alpha)^3 + \frac{1}{5!}(-i)(i\alpha)^5 + \dots\right) \\
&= \hat{L}_x\left(1 - \frac{1}{2!}\alpha^2 + \frac{1}{4!}\alpha^4 - \dots\right) + \hat{L}_z\left(\frac{1}{1!}\alpha - \frac{1}{3!}\alpha^3 + \frac{1}{5!}\alpha^5 - \dots\right) \\
&= \hat{L}_x \cos \alpha + \hat{L}_z \sin \alpha.
\end{aligned}$$

17

ZABURZENIA NIEZALEŻNE OD CZASU

Omawiając przybliżenie Borna przytoczyliśmy argumentację właściwą dla **rachunku zaburzeń (rachunku perturbacyjnego)**. Stosuje się ją w takich przypadkach, w których do dobrze zbadanego Hamiltonianu \hat{H}_0 , dla którego potrafimy rozwiązać równanie Schrödingera, dodajemy potencjał odpowiadający jakiemuś słabemu oddziaływaniu, co skutkuje niewielką zmianą wektorów własnych operatora energii i drobnymi poprawkami widma jego wartości własnych. Dobrym przykładem może tu być atom zanurzony w słabym zewnętrznym polu magnetycznym.

Ograniczmy się do stanów związanych $|m\rangle$ Hamiltonianu \hat{H}_0 (zakładamy, że Hamiltonian \hat{H}_0 posiada takie stany)

$$\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle.$$

Skupimy teraz uwagę na konkretnym wektorze własnym $|m\rangle$ oraz odpowiadającej mu wartości własnej E_m Hamiltonianu niezaburzonego, i postavimy sobie zadanie znalezienia zmodyfikowanego wektora własnego $|\Psi\rangle$ i odpowiadającej mu wartości własnej W Hamiltonianu zaburzonego $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$, gdzie

$$\hat{H}|\Psi\rangle = W|\Psi\rangle.$$

Za chwilę przekonamy się, że rozwiązanie tego zadania jest stosunkowo proste w sytuacji, gdy wartość własna E_m jest niezdegenerowana. Dlatego już teraz założymy brak degeneracji niezaburzonego m -go poziomu energii. Przypadek z degeneracją rozważymy oddzielnie.

Bezwymiarowy parametr λ odpowiedzialny jest za to, że oddziaływanie opisywane Hamiltonianem $\lambda\hat{H}'$ jest słabe, co sprawia, że mają sens rozwinięcia¹

¹ Kolejne indeksy w oznaczeniach $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, |\Psi_3\rangle, \dots$ nie numerują kolejnych wektorów własnych Hamiltonianu, tylko kolejne poprawki do wybranego wektora własnego

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle + \dots; \quad |\Psi_0\rangle = |m\rangle,$$

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots; \quad W_0 = E_m.$$

Wstawiamy te rozwinięcia do równania własnego

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(|\Psi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \dots) = (W_0 + \lambda W_1 + \dots)(|\Psi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \dots)$$

i przyrównując wyrazy stojące przy tych samych potęgach parametru λ otrzymujemy serię związków

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_0\rangle = 0,$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_1\rangle = (W_1 - \hat{H}')|\Psi_0\rangle,$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_2\rangle = (W_1 - \hat{H}')|\Psi_1\rangle + W_2|\Psi_0\rangle,$$

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_3\rangle = (W_1 - \hat{H}')|\Psi_2\rangle + W_2|\Psi_1\rangle + W_3|\Psi_0\rangle,$$

.....

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_s\rangle = (W_1 - \hat{H}')|\Psi_{s-1}\rangle + W_2|\Psi_{s-2}\rangle + \dots + W_{s-1}|\Psi_1\rangle + W_s|\Psi_0\rangle.$$

.....

Niżej będziemy się wielokrotnie odwoływać do tego układu równań wskazując na "równanie pierwsze", "równanie drugie" itd.

Stan własny $|\Psi\rangle$ pełnego Hamiltonianu "składa się" ze stanu niezaburzonego $|\Psi_0\rangle$ i poprawki $|\Psi\rangle - |\Psi_0\rangle$, która w kolejnych, coraz lepszych przybliżeniach ma postać $\lambda|\Psi_1\rangle$, albo $\lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle$ itd. Jeżeli chcemy, aby kolejne przybliżenia wektora $|\Psi\rangle$, czyli wektory

$$|\Psi_0\rangle, \quad |\Psi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle, \quad |\Psi_0\rangle + \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda^2|\Psi_2\rangle \quad \text{itd.}$$

były znormalizowane z błędem nie większym, niż rzędu λ^2 (zakładamy oczywiście, że wektor $|\Psi_0\rangle$ jest znormalizowany), to wystarczy nałożyć warunek $\langle\Psi_0|\Psi_s\rangle = 0$ dla wszystkich $|\Psi_s\rangle$.

ZADANIE

Udowodnić prawdziwość ostatniego stwierdzenia.

Wszystkie wypisane wyżej związki mnożymy skalarnie (lewostronnie) przez wektor $|\Psi_0\rangle$. Po lewej stronie otrzymujemy zera (dlaczego?). Na przykład ostatnie wypisane równanie zrodzi związek:

$$0 = \langle \Psi_0 | W_1 - \hat{H} | \Psi_{s-1} \rangle + 0 + \dots + 0 + W_s \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$$

i stąd

$$W_s = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{s-1} \rangle = \langle m | \hat{H} | \Psi_{s-1} \rangle.$$

Wynika stąd, że chcąc obliczyć s -tą poprawkę do energii, trzeba wcześniej poznać $(s-1)$ -szą poprawkę do wektora stanu, czyli chcąc mieć energię do rzędu s włącznie, trzeba znać poprawki do wektora stanu do rzędu $s-1$ włącznie.

Szukamy więc pierwszej poprawki do wektora stanu:

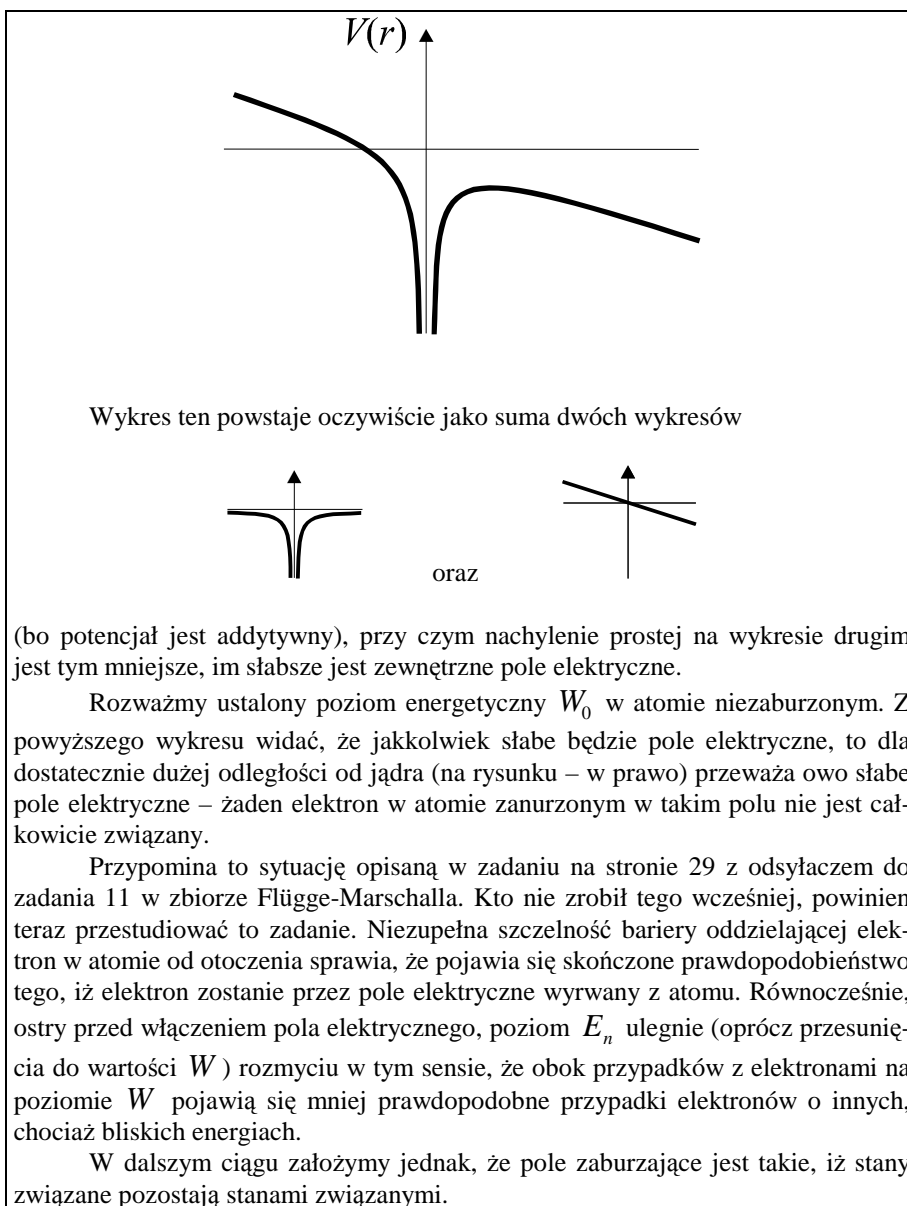
$$|\Psi_1\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k | \Psi_1 \rangle,$$

czyli szukamy współczynników $\langle k | \Psi_1 \rangle$.

W tym miejscu wskazana jest dłuższa dygresja, którą jednak można pominąć w pierwszym czytaniu.

Powyższe rozwinięcie wektora $|\Psi_1\rangle$ w bazie złożonej z wektorów $|k\rangle$ wymaga gwarancji, że ten układ wektorów, odpowiadający stanom związanym operatora \hat{H}_0 , jest zupełny w stosunku do wektora $|\Psi\rangle$, a więc w szczególności w stosunku do pierwszej poprawki $|\Psi_1\rangle$. Układ wektorów $\{|k\rangle\}$ odpowiadających całej dyskretnej części widma operatora hermitowskiego \hat{H}_0 jest zupełny w przestrzeni wektorów normowalnych czyli odpowiadających stanom związanym. Może się jednak zdarzyć, że nawet słabe zaburzenie przemienia stan związany w niezwiązany.

Rozważmy na przykład atom wodoru umieszczony w słabym jednorodnym polu elektrycznym. Poprowadźmy prostą przechodzącą przez jądro atomu równoległe do tego pola i wykreślmy potencjał oglądany wzdłuż tej prostej.



Dla $k = m$ wiemy, że $\langle m | \Psi_1 \rangle = 0$, ponieważ wszystkie (a więc i pierwsza) poprawki są prostopadłe do wektora poprawianego. Szukamy więc współczynników $\langle k | \Psi_1 \rangle$ dla $k \neq m$. W tym celu drugie równanie mnożymy lewostronnie przez $|k\rangle$ i otrzymujemy

$$\langle k | \hat{H}_0 - W_0 | \Psi_1 \rangle = \langle k | W_1 - \hat{H}' | \Psi_0 \rangle$$

czyli

$$\langle k | E_k - E_m | \Psi_1 \rangle = -\langle k | \hat{H}' | m \rangle$$

czyli ostatecznie (i tu właśnie potrzebne jest założenie o braku degeneracji)

$$\langle k | \Psi_1 \rangle = \frac{\langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k} \quad \text{dla każdego } k \neq m; \quad \langle m | \Psi_1 \rangle = 0.$$

Stąd wektor stanu obliczony z dokładnością do pierwszego rzędu ma postać

$$|\Psi^{(1)}\rangle \equiv |\Psi_0\rangle + \lambda |\Psi_1\rangle = |m\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} |k\rangle \frac{\langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k}.$$

Z tego samego (czyli drugiego) równania otrzymujemy od razu

$$W_1 = \langle m | \hat{H}' | m \rangle$$

czyli

$$W^{(1)} \equiv E_m + \lambda W_1 = E_m + \lambda \langle m | \hat{H}' | m \rangle.$$

Zakończyliśmy obliczenia w **pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń** i przechodzimy do **rzędu drugiego**. Postępując podobnie, jak poprzednio, otrzymujemy (znowu korzystamy z założenia o braku degeneracji poziomu E_m):

$$W_2 = \langle m | \hat{H}' | \Psi_1 \rangle = \langle m | \hat{H}' \left[\sum_{k \neq m} |k\rangle \frac{\langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k} \right] = \sum_{k \neq m} \frac{\langle m | \hat{H}' | k \rangle \langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k}.$$

Szukamy poprawki $|\Psi_2\rangle$. Mnożymy więc trzecie równanie przez $|k\rangle$ ($k \neq m$), co daje

$$\langle k | E_k - E_m | \Psi_2 \rangle = \langle k | W_1 - \hat{H}' | \Psi_1 \rangle$$

czyli

$$\langle k | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{E_k - E_m} \left(\langle k | \Psi_1 \rangle W_1 - \langle k | \hat{H} | \Psi_1 \rangle \right).$$

Podstawiając tu obliczoną wyżej pierwszą poprawkę $|\Psi_1\rangle$ otrzymujemy po krótkim rachunku:

$$\langle k | \Psi_2 \rangle = \sum_{n \neq m} \frac{\langle k | \hat{H} | n \rangle \langle n | \hat{H} | m \rangle}{(E_m - E_k)(E_m - E_n)} - \frac{\langle k | \hat{H} | m \rangle \langle m | \hat{H} | m \rangle}{(E_m - E_k)^2},$$

gdzie w drugim składniku nie ma sumowania po m . Oczywiście $\langle m | \Psi_2 \rangle = 0$.

Podsumowując, mamy więc w drugim przybliżeniu następujące wyrażenia dla wektora własnego i wartości własnej:

$$\begin{aligned} |\Psi^{(2)}\rangle &= |m\rangle + \lambda |\Psi_1\rangle + \lambda^2 |\Psi_2\rangle \\ &= |m\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} |k\rangle \frac{\langle k | \hat{H} | m \rangle}{E_m - E_k} \\ &\quad + \lambda^2 \sum_{k \neq m} |k\rangle \left\{ \sum_{n \neq m} \frac{\langle k | \hat{H} | n \rangle \langle n | \hat{H} | m \rangle}{(E_m - E_k)(E_m - E_n)} - \frac{\langle k | \hat{H} | m \rangle \langle m | \hat{H} | m \rangle}{(E_m - E_k)^2} \right\}, \end{aligned}$$

(pamiętamy o tym, że wektor ten na ogół będzie źle znormalizowany i wymaga ponownego unormowania)

$$W^{(2)} = E_m + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 = E_m + \lambda \langle m | \hat{H} | m \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq m} \frac{|\langle m | \hat{H} | k \rangle|^2}{E_m - E_k}.$$

Łatwo sobie wyobrazić, że dalsze rzędy rachunku zaburzeń zaowocują jeszcze bardziej złożonymi wzorami, których wyprowadzenie nie będzie jednak wymagało pokonania żadnych nowych istotnych trudności.

Pozostał nam do rozważenia przypadek z **degeneracją**.

Wypiszmy wektor własny operatora energii obliczony z dokładnością do pierwszego rzędu:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = |m\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} |k\rangle \frac{\langle k|\hat{H}'|m\rangle}{E_m - E_k}.$$

W przypadku gdy poziom E_m jest zdegenerowany, suma występująca w powyższym wzorze zawiera osobliwości dla tych wartości parametru k , dla których wektory $|k\rangle$ należą do podprzestrzeni degeneracji² związanej z wartością własną E_m Hamiltonianu niezaburzonego \hat{H}_0 . Nietrudno zauważyć, że podobne osobliwości wystąpią w pozostałych wzorach.

Założmy więc, że dla pewnej wartości parametru k , na przykład dla $k = l$, zachodzi $E_l = E_m$ (czyli — dla uproszczenia — zakładamy podwójną degenerację poziomu E_m). Osobliwość, która w powyższej formule pojawia się w składniku odpowiadającym $k = l$, uniemożliwia obliczenie składowych pierwszej poprawki „równoległych” do przestrzeni degeneracji (tu – „równoległej” do wektora $|l\rangle$) na podstawie powyższego wzoru.

Wiemy już, że degeneracja może być związana z symetrią Hamiltonianu (tu — operatora \hat{H}_0). W przypadku, gdy operator $\lambda\hat{H}'$ nie posiada tej symetrii, która spowodowała degenerację, należy się spodziewać, że po włączeniu zaburzenia opisanego Hamiltonianem $\lambda\hat{H}'$, degeneracja zostanie usunięta. Oznacza to, że zamiast jednego poziomu energetycznego E_m pojawią się dwa poziomy (dwa, bo rozważamy podwójną degenerację), na ogół nieco różniące się od E_m oraz — co najważniejsze — różniące się między sobą. Poziomom tym odpowiadać będą dwa wektory własne zaburzonego Hamiltonianu \hat{H} , które będą tym bliższe pewnym dwóm wektorom z przestrzeni degeneracji, im słabsze będzie zaburzenie, i które w sposób ciągły przejdą w te dwa wektory, jeżeli rozważymy ciąg przypadków z coraz słabszym, zmierzającym do zera zaburzeniem. Należące do przestrzeni degeneracji wektory graniczne, o których tu piszemy, noszą nazwę **wektorów dopasowanych** do zaburzenia. Istotne jest, aby zrozumieć, że wymienione wyżej, rozpinające podprzestrzeń degeneracji wektory $|l\rangle$ i $|m\rangle$ nie są na ogół wektorami dopasowanymi do zaburzenia, ponieważ są one dowolnymi dwoma prostopadłymi do siebie wektorami wybranymi w przestrzeni degeneracji wtedy, gdy nie było jeszcze zaburzenia. O wektorach dopasowanych wiemy jednak na pewno, że muszą być one kombinacjami liniowymi wektorów $|l\rangle$ i $|m\rangle$.

Stoimy więc przed zadaniem wypracowania metody znajdowania (w przestrzeni degeneracji) wektorów dopasowanych do zaburzenia. Będą to te wektory, które po włączeniu zaburzenia doznają modyfikacji o normie rzędu λ a nie rzędu

² Przypomnijmy, że podprzestrzeń degeneracji jest przestrzenią składającą się z wektorów własnych przynależnych do danej zdegenerowanej wartości własnej.

jedynki. Powyższe uwagi można łatwo uogólnić na przypadek degeneracji wielokrotnej.

Pozostając przy przykładzie z degeneracją dwukrotną, szukamy w przestrzeni degeneracji dwóch wektorów dopasowanych do zaburzenia. Wektory dopasowane muszą być postaci

$$|\Psi_0\rangle = a_m|m\rangle + a_l|l\rangle,$$

a naszym celem jest znalezienie dwóch kompletów współrzędnych (a_m , a_l) odpowiadających tym wektorom. Ogólną postać wektora dopasowanego wstawiamy do drugiego ze związków na stronie 200 i rzutujemy go (ten związek) obustronnie na wektory $|l\rangle$ i $|m\rangle$. Dostaniemy stąd równania na współczynniki a_m , a_l , które doprowadzą nas do wektorów dopasowanych do zaburzenia. Zanim przeprowadzimy odpowiedni rachunek, spróbujmy zrozumieć, dlaczego podstawienie wektora $|\Psi_0\rangle$ do drugiego równania pozwala wyznaczyć wektory dopasowane.

Odpowiedź jest następująca: drugie równanie, które tu wykorzystujemy, zawiera (podzielone przez λ) wszystkie te składniki równania Schrödingera, które są wyrażeniami małymi rzędu λ . Aby tak było w istocie, w szczególności aby pierwsza poprawka do wektora stanu była wyrażeniem rzędu λ , wektor $|\Psi_0\rangle$ musi być dopasowany do zaburzenia. W przeciwnym bowiem wypadku, włączenie nawet najslabszego zaburzenia łamiącego symetrię będącą przyczyną degeneracji sprawi, że niedopasowany wektor $|\Psi_0\rangle$ będzie musiał dopasować się do zaburzenia a to oznacza, że poprawka do $|\Psi_0\rangle$ nie będzie rzędu λ , tylko będzie wektorem o normie porównywalnej z jedynką. Wstawienie wektora $|\Psi_0\rangle$ wymusza więc na nim jego dopasowanie do zaburzenia.

Wróćmy do rachunków. Wyżej opisane zabiegi owocują wzorami:

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_1\rangle = (W_1 - \hat{H})[a_m|m\rangle + a_l|l\rangle],$$

czyli

$$\begin{aligned} \langle m|(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_1\rangle &= (W_1 - \langle m|\hat{H}|m\rangle)a_m - \langle m|\hat{H}|l\rangle a_l, \\ \langle l|(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_1\rangle &= -\langle l|\hat{H}|m\rangle a_m + (W_1 - \langle l|\hat{H}|l\rangle)a_l. \end{aligned}$$

Lewe strony ostatnich dwóch równań równe są zeru. Dostajemy więc układ równań jednorodnych na współczynniki a_m , a_l

$$\left(\langle m|\hat{H}'|m\rangle - W_1\right)a_m + \langle m|\hat{H}'|l\rangle a_l = 0,$$

$$\langle l|\hat{H}'|m\rangle a_m + \left(\langle l|\hat{H}'|l\rangle - W_1\right)a_l = 0,$$

przypominający reprezentację równania własnego operatora \hat{H}' w bazie złożonej z wektorów $|m\rangle$ i $|l\rangle$.

Wynika z tego, że pierwsze poprawki do energii są wartościami własnymi hermitowskiej macierzy

$$\begin{pmatrix} \langle m|\hat{H}'|m\rangle & \langle m|\hat{H}'|l\rangle \\ \langle l|\hat{H}'|m\rangle & \langle l|\hat{H}'|l\rangle \end{pmatrix}.$$

Po standardowym rachunku otrzymujemy dwie wartości pierwszej poprawki do energii ($H'_{ml} \equiv \langle m|\hat{H}'|l\rangle$)

$$W_{1(1,2)} = \frac{1}{2} \left[(H'_{mm} + H'_{ll}) \pm \sqrt{(H'_{mm} - H'_{ll})^2 + 4|H'_{ml}|^2} \right].$$

W przypadku, gdy $H'_{mm} \neq H'_{ll}$, lub gdy $H'_{ml} \neq 0$ (czyli gdy wyróżnik odpowiedniego równania jest różny od zera), dostajemy dwie różne wartości pierwszej poprawki i dwa konkretne wektory dopasowane. W przeciwnym wypadku mamy sytuację, gdy pierwszy rząd rachunku zaburzeń nie usuwa degeneracji. Może to być spowodowane tym, że operator $\lambda\hat{H}'$ opisujący zaburzenie posiada tę samą symetrię, co Hamiltonian niezaburzony; w takim przypadku zaburzenie degeneracji oczywiście nie usunie. Może jednak też być tak, że zaburzenie łamie symetrię a pomimo to w pierwszym rzędzie (lub w pierwszych kilku rzędach) degeneracja nie zostanie usunięta. W takim przypadku należy liczyć poprawki w wyższych rzędach w nadziei natrafienia na tę, która w końcu usunie degenerację. Sposób postępowania pokażemy niżej na przykładzie drugiego rzędu.

Na razie jednak dokończmy rachunków w pierwszym rzędzie w przypadku, gdy degeneracja już w tym rzędzie zostaje usunięta. Dla każdej z obydwu różnych wartości pierwszej poprawki obliczamy odpowiedni zestaw współczynników:

- dla wartości $W_{1(1)}$ mamy parę $(a_{m(\mu)}, a_{l(\mu)})$, czyli wektor dopasowany $|\mu\rangle = a_{m(\mu)}|m\rangle + a_{l(\mu)}|l\rangle$ (poprawkę $W_{1(1)}$ zapiszemy jako $W_{1(\mu)}$),
- dla wartości $W_{1(2)}$ mamy parę $(a_{m(\nu)}, a_{l(\nu)})$, czyli wektor dopasowany $|\nu\rangle = a_{m(\nu)}|m\rangle + a_{l(\nu)}|l\rangle$ (odpowiednio — $W_{1(\nu)}$).

Wektory $|\mu\rangle$ i $|\nu\rangle$ są ciągle wektorami własnymi operatora niezaburzonego. Należy teraz kontynuować rachunek używając tych wektorów tak, jak w przypadku niezdegenerowanym korzystaliśmy z wektora $|\Psi_0\rangle$. Wektor $|\mu\rangle$ wstawiamy więc do równania drugiego i rzutujemy to równanie na wszystkie wektory $|k\rangle$ oprócz $|m\rangle$ i $|l\rangle$ otrzymując

$$\langle k|\Psi_{1(\mu)}\rangle = \frac{\langle k|\hat{H}'|\mu\rangle}{E_{m,l} - E_k}.$$

Z powyższego wzoru nie możemy obliczyć składowych poprawki do wektora $|\mu\rangle$ "w kierunkach" wektorów $|m\rangle$ i $|l\rangle$, czyli tej części pierwszej poprawki do wektora $|\mu\rangle$, która to część jest "równoległa" do przestrzeni degeneracji.

W celu zbadania tej części pierwszej poprawki $|\Psi_{1(\mu)}\rangle$, rozłożymy ją względem wektorów dopasowanych $|\mu\rangle$ i $|\nu\rangle$, czyli szukamy współczynników $\langle\mu|\Psi_{1(\mu)}\rangle$ i $\langle\nu|\Psi_{1(\mu)}\rangle$. Ten pierwszy wynosi zero (poprawka ma być prostopadła do wektora poprawianego $|\mu\rangle$). Pozostaje do znalezienia współczynnik $\langle\nu|\Psi_{1(\mu)}\rangle$. W tym celu sięgamy do trzeciego równania z zestawu równań na stronie 200 (napisanego dla wektora dopasowanego $|\mu\rangle$ w roli wektora $|\Psi_0\rangle$)

$$(\hat{H}_0 - W_0)|\Psi_{2(\mu)}\rangle = (W_{1(\mu)} - \hat{H}')|\Psi_{1(\mu)}\rangle + W_{2(\mu)}|\mu\rangle$$

i rzutujemy to równanie na wektor $|\nu\rangle$. Otrzymujemy

$$0 = W_{1(\mu)}\langle\nu|\Psi_{1(\mu)}\rangle - \langle\nu|\hat{H}'|\Psi_{1(\mu)}\rangle.$$

Obliczamy drugi składnik po prawej stronie

$$\begin{aligned} \langle\nu|\hat{H}'|\Psi_{1(\mu)}\rangle &= \langle\nu|\hat{H}'\left[\sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} |k\rangle\langle k|\Psi_{1(\mu)}\rangle + |\nu\rangle\langle\nu|\Psi_{1(\mu)}\rangle\right] \\ &= \sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} H'_{\nu k} \langle k|\Psi_{1(\mu)}\rangle + W_{1(\nu)}\langle\nu|\Psi_{1(\mu)}\rangle. \end{aligned}$$

Wstawiając go do równania otrzymujemy po przekształceniu

$$\langle \nu | \Psi_{1(\mu)} \rangle = \frac{\sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} H'_{\nu k} \langle k | \Psi_{1(\mu)} \rangle}{W_{1(\mu)} - W_{1(\nu)}}.$$

Potrzebne tu składowe wektora $|\Psi_{1(\mu)}\rangle$ w kierunkach prostopadłych do przestrzeni degeneracji, czyli liczby $\langle k | \Psi_{1(\mu)} \rangle$ dla $|k\rangle \notin \text{Deg.}$, obliczyliśmy już wcześniej (str. 208). Zbierając razem uzyskane wyniki mamy więc poszukiwany wektor w postaci

$$|\Psi_{(\mu)}^{(1)}\rangle = |\mu\rangle + \lambda \sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} |k\rangle \langle k | \Psi_{1(\mu)} \rangle + \lambda |\nu\rangle \langle \nu | \Psi_{1(\mu)} \rangle,$$

gdzie współczynniki $\langle k | \Psi_{1(\mu)} \rangle$ oraz $\langle \nu | \Psi_{1(\mu)} \rangle$ obliczone są wyżej.

Podobnie obliczamy wektor

$$|\Psi_{(\nu)}^{(1)}\rangle = |\nu\rangle + \lambda \sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} |k\rangle \langle k | \Psi_{1(\nu)} \rangle + \lambda |\mu\rangle \langle \mu | \Psi_{1(\nu)} \rangle.$$

Rozważmy teraz przypadek, gdy w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń degeneracja nie zostaje usunięta. Mamy wtedy

$$H'_{mm} = H'_{ll} \quad \text{oraz} \quad H'_{ml} = 0,$$

pierwsza poprawka W_1 jest "dwukrotnie zdegenerowana" (zauważmy, że obliczamy ją nie znając wektorów dopasowanych)

$$W_{1(\mu)} = W_{1(\nu)} = \frac{1}{2} (H'_{mm} + H'_{ll}) = H'_{mm} = H'_{ll},$$

a równania na dwie liczby a_m i a_l mają zerowe współczynniki (wszystko to warto sprawdzić) i są wobec tego spełnione przez *k a ż d y* komplet a_m , a_l , czyli w takim przypadku pierwszy rząd rachunku zaburzeń nie wyznacza wektorów dopasowanych i nie usuwa degeneracji: trzeba sięgnąć do wyższych rzędów.

Postępujemy podobnie, jak przedtem, czyli nieznany wektor dopasowany $|\Psi_0\rangle$ podstawiamy do równania trzeciego i rzutujemy je na niedopasowane wektory $|m\rangle$ i $|l\rangle$, otrzymując związki

$$0 = \langle m | W_1 - \hat{H} | \Psi_1 \rangle + W_2 \langle m | \Psi_0 \rangle,$$

$$0 = \langle l | W_1 - \hat{H} | \Psi_1 \rangle + W_2 \langle l | \Psi_0 \rangle.$$

O nieznanym na razie wektorze $|\Psi_1\rangle$ wiemy tylko, że jest postaci

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} |k\rangle \langle k | \Psi_1 \rangle + |?\rangle = \sum_{|k\rangle \notin \text{Deg.}} |k\rangle \frac{\langle k | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{E_{m,l} - E_k} + |?\rangle,$$

gdzie symbolem $|?\rangle$ oznaczyliśmy nieokreślony wektor należący do przestrzeni degeneracji. Dla dalszych rachunków wygodnie jest położyć ten wektor równy wektorowi zerowemu, co jest równoważne założeniu, że w przypadku, gdy pierwszy rząd rachunku zaburzeń nie usuwa degeneracji, pierwsze poprawki $|\Psi_1\rangle$ są prostopadłe do podprzestrzeni degeneracji. Wektora dopasowanego $|\Psi_0\rangle$ poszukujemy w postaci

$$|\Psi_0\rangle = a_m |m\rangle + a_l |l\rangle.$$

Po podstawieniu i uporządkowaniu wzorów dostajemy znowu układ równań liniowych na liczby a_m , a_l

$$\left(\sum_{k \neq m,l} \frac{H'_{mk} H'_{km}}{E_{m,l} - E_k} - W_2 \right) a_m + \left(\sum_{k \neq m,l} \frac{H'_{mk} H'_{kl}}{E_{m,l} - E_k} \right) a_l = 0,$$

$$\left(\sum_{k \neq m,l} \frac{H'_{lk} H'_{km}}{E_{m,l} - E_k} \right) a_m + \left(\sum_{k \neq m,l} \frac{H'_{lk} H'_{kl}}{E_{m,l} - E_k} - W_2 \right) a_l = 0.$$

I znowu: jeżeli wyznacznik podstawowy tego układu równań znika dla dwóch różnych wartości W_2 , to degeneracja zostaje usunięta i obliczamy dwa komplety stałych a_m , a_l . Jeżeli zaś degeneracja nie zostaje usunięta, to obliczamy tylko drugą poprawkę W_2 (oczywiście wspólną dla całej przestrzeni degeneracji) i

przechodzimy do rzędu trzeciego.

Itd.

83

Sposób podejścia do rachunku zaburzeń, który tu zaprezentowaliśmy, i który polega na rozwijaniu w szereg względem parametru λ , (tzw. metoda **Reyleigha-Schrödingera**) ma swoją alternatywę w postaci metody iteracyjnej (**Brillouina-Wignera**). Polega ona na iteracyjnym rozwiązywaniu układu dwóch równań, jakie wyprowadza się z równania Schrödingera. Mamy mianowicie dla m -go wektora zaburzonego $|\Psi\rangle$ równanie

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')|\Psi\rangle = W|\Psi\rangle,$$

a dla odpowiadającego mu wektora niezaburzonego $|m\rangle$

$$\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle$$

i stąd łatwo wyprowadzić parę równań iteracyjnych

$$W = E_m + \lambda \langle m|\hat{H}'|\Psi\rangle$$

(korzystamy tu ze związku $\langle m|\Psi\rangle = 1$, który wynika z przyjętego na początku założenia o prostopadłości poprawek do wektora poprawianego),

$$\langle k|\Psi\rangle = \lambda \frac{\langle k|\hat{H}'|\Psi\rangle}{W - E_k}.$$

Na wstępie przyjmujemy zerowe przybliżenie dla wektora $|\Psi\rangle$ w postaci wektora $|m\rangle$, co pozwala obliczyć energię z dokładnością do rzędu λ włącznie

$$W^{(1)} = E_m + \lambda \langle m|\hat{H}'|m\rangle.$$

Mając już nieco poprawioną energię, obliczamy poprawione współrzędne wektora własnego

$$\langle k | \Psi^{(1)} \rangle = \lambda \frac{\langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k + \lambda \langle m | \hat{H}' | m \rangle},$$

czyli w pierwszym przybliżeniu dostajemy wektor własny w postaci

$$\begin{aligned} |\Psi^{(1)}\rangle &= \sum_k |k\rangle \langle k | \Psi^{(1)} \rangle = |m\rangle + \sum_{k \neq m} |k\rangle \langle k | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= |m\rangle + \lambda \sum_{k \neq m} |k\rangle \frac{\langle k | \hat{H}' | m \rangle}{E_m - E_k + \lambda \langle m | \hat{H}' | m \rangle}. \end{aligned}$$

Zauważmy, że jeżeli z rozwinięcia powyższego wektora względem parametru λ pozostawimy wyraz "zerowy" i liniowy, to otrzymamy wektor $|\Psi^{(1)}\rangle$ z metody R-S. Jednakże już pierwsze przybliżenie wektora zaburzonego otrzymane metodą B-W jest nieco inne (łatwo sprawdzić, że różni się od tamtego o wyrażenia rzędu λ^2), ponieważ zawiera w mianowniku dodatkowy składnik $\lambda \langle m | \hat{H}' | m \rangle$.



ZADANIE (efekt Zeemana)

Atom wodoru zanurzamy w słabym stałym jednorodnym polu magnetycznym \vec{B} . Możemy przyjąć, że rolę parametru λ pełni moduł wektora \vec{B} .

Korzystając z tego, że Hamiltonian dla elektronu w polu elektromagnetycznym ma postać³

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\vec{p}} + e\vec{A})^2 - e\varphi,$$

gdzie \vec{A} i φ oznaczają niezależne od czasu potencjały pola elektromagnetycznego

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A}, \quad \vec{E} = -\text{grad} \varphi - \dot{\vec{A}}$$

³ Masę elektronu oznaczyliśmy symbolem m_e , aby nie myliła się z magnetyczną liczbą kwantową m , która niżej wystąpi.

a $(-e)$ jest ładunkiem elektronu, pokazać, że zachowując w operatorze Hamiltona człony liniowe w \vec{B} (a odrzucając kwadratowe) otrzymujemy poprawkę $\lambda\hat{H}'$ do niezaburzonego Hamiltonianu atomu wodoru w postaci

$$\lambda\hat{H}' = \frac{e}{2m_e} (\vec{B} \times \vec{x}) \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot (\vec{x} \times \hat{\vec{p}}) = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}}$$

(por. przypis 1 na początku rozdziału 8).

Znaleźć wektory dopasowane do zaburzenia i pierwsze poprawki do wartości własnych operatora energii.

Uwaga: Zadanie rozwiązujemy bez uwzględnienia spinu, czyli nie wychodzimy poza konfiguracyjną przestrzeń Hilberta. Używamy metody R-S.

Rozwiązanie:

Operator $\lambda\hat{H}'$ otrzymamy przez bezpośrednie wyliczenie z wykorzystaniem wzoru (należy go sprawdzić): $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{x}$. W tym celu należy operator \hat{H} po-

dany w temacie zadania doprowadzić do postaci $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}|} + \lambda\hat{H}'$,

gdzie oczywiście $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{x}|} = e\varphi$.

Jak pamiętamy, poziomy energetyczne E_n niezaburzonego atomu wodoru są n^2 -krotnie zdegenerowane: ze względu na kwadrat modułu momentu pędu (za który odpowiada parametr l przyjmujący n wartości) oraz ze względu na rzut momentu pędu na wybrany kierunek (parametr m przyjmujący $2l+1$ wartości)⁴. Przestrzeń degeneracji poziomu E_n jest więc sumą prostą n podprzestrzeni: jedną jednowymiarową (dla $l=0$), jedną trójwymiarową (dla $l=1$) itd., w końcu ostatnią $[2(n-1)+1]$ -wymiarową (dla $l=n-1$).

Jak już wiemy, w przypadku degeneracji niezaburzonego Hamiltonianu musimy zadbać o wyznaczenie w każdej przestrzeni degeneracji wektorów dopasowanych do zaburzenia. Poszczególne przestrzenie degeneracji numerowane są parametrem n a każda z nich jest n^2 -wymiarowa i rozpięta jest na wektorach $|n, l, m\rangle$ gdzie n jest ustalone a pozostałe parametry zmieniają się w znanych granicach. Na tym etapie rachunków możemy się spodziewać, że wektory dopasowane do zaburzenia, rozpinające n -tą przestrzeń degeneracji, będą nieznanymi na razie kombinacjami liniowymi

⁴ W rozdziale 7 na str. 84 było zadanie na ten temat.

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\substack{l=0,1,\dots,n-1 \\ m=-l,\dots,l}} a_{lm} |n,l,m\rangle.$$

Oczekujemy, że dla każdej przestrzeni degeneracji przyjdzie nam znaleźć n^2 takich wektorów (czyli n^2 kompletów stałych a_{lm} po n^2 stałych w każdym komplecie). Z tym większą ulgą stwierdzamy więc, że wektory $|n,l,m\rangle$ już są dopasowane do zaburzenia. Jak już bowiem wiemy, wektory dopasowane, to te, które

- rozpinają daną przestrzeń degeneracji,
- diagonalizują operator $\lambda\hat{H}'$.

Można łatwo sprawdzić, że wektory $|n,l,m\rangle$ spełniają obydwa te warunki, ponieważ są wektorami własnymi operatora $\lambda\hat{H}'$ pod warunkiem, że ustawimy oś z równoległą do pola magnetycznego. W takim tylko bowiem wypadku mamy

$$\lambda\hat{H}' = \frac{e}{2m_e} B\hat{L}_z.$$

Pierwsze poprawki do energii wynoszą oczywiście:

$$\lambda W_1 = \langle n,l,m | \lambda\hat{H}' | n,l,m \rangle = \frac{e}{2m_e} B\hbar m$$

i – jak widać – zależą tylko od magnetycznej liczby kwantowej (a nie zależą od l). Tak więc degeneracja energii względem parametru l , występująca w atomie niezaburzonym (por. rozdział 7, str. 85) nie zostaje usunięta w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Z drugiej strony Hamiltonian zaburzony nie jest w tym przypadku ani Hamiltonianem kulombowskim, ani Hamiltonianem oscylatora harmonicznego, czyli należy oczekiwać usunięcia degeneracji. Wnosimy stąd, że degeneracja będzie usunięta w wyższych rzędach rachunku zaburzeń.

W przypadku wprowadzenia do rachunków pełnego operatora zaburzającego

$$\lambda\hat{H}' = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} + \frac{e^2}{8m_e} (\vec{B} \times \vec{x})^2$$

wygodniejsze byłoby stosowanie metody iteracyjnej (B-V), ponieważ parametr λ (czyli wartość bezwzględna pola magnetycznego) występuje w operatorze $\lambda\hat{H}'$ w dwóch różnych potęgach.

ZADANIE (efekt Starka)

Atom wodoru zanurzamy w słabym jednorodnym polu elektrostatycznym opisanym potencjałem $\lambda \hat{H}' = eEz$ (czyli oś z jest równoległa do pola elektrycznego). Moduł natężenia pola elektrycznego E występuje w roli parametru λ .

Obliczyć poprawki do energii dla $n = 1$ i $n = 2$ (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń).

Rozwiązanie:

Poziom $n = 1$, opisany wektorem $|n, l, m\rangle = |1, 0, 0\rangle$, nie jest zdegenerowany. Pierwsza poprawka do energii stanu podstawowego znika⁵:

$$\lambda W_1 = \lambda \langle 1, 0, 0 | \hat{H}' | 1, 0, 0 \rangle = \frac{eE}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{2r}{a_0}} (r \cos \theta) r^2 dr d\Omega = 0.$$

Poziom $n = 2$ jest czterokrotnie zdegenerowany. Oznaczmy odpowiednie cztery wektory

$$|2, 0, 0\rangle \equiv |1\rangle, \quad |2, 1, 1\rangle \equiv |2\rangle, \quad |2, 1, 0\rangle \equiv |3\rangle, \quad |2, 1, -1\rangle \equiv |4\rangle.$$

Jeżeli nie planujemy obliczania wyższych poprawek, to stany dopasowane do zaburzenia nie są nam potrzebne. Musimy obliczyć tylko wartości własne macierzy 4×4 o elementach $\langle r | \hat{H}' | s \rangle$ dla $r, s = 1, 2, 3, 4$. Łatwo pokazać, że znikają wszystkie elementy macierzowe oprócz dwóch⁶

$$\langle 1 | \hat{H}' | 3 \rangle = \langle 3 | \hat{H}' | 1 \rangle = \frac{e}{8a_0^4} \int \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr (\cos \theta)^2 d \cos \theta = -3ea_0.$$

Przydaje się całka $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$

⁵ Potrzebne funkcje falowe można znaleźć w zadaniu na str. 86

⁶ Korzystamy z tego, że:

- funkcja falowa wektora $|1\rangle$ jest parzysta względem odbić $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$, a pozostałe trzy są nieparzyste (funkcja reprezentująca operator \hat{H}' jest nieparzysta);
- wektory odpowiadające różnym wartościom rzutu momentu pędu są ortogonalne (jak to widać?)

Macierz, której wartości własne są pierwszymi poprawkami do energii, ma więc postać

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -3ea_0E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3ea_0E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

a same wartości własne są następujące:

$$\lambda W_{l_{(1)}} = 3ea_0E, \quad \lambda W_{l_{(2)}} = -3ea_0E, \quad \lambda W_{l_{(3,4)}} = 0.$$

Aby wyjaśnić, czy częściowa degeneracja pozostająca po obliczeniu pierwszej poprawki jest przypadkowa i może zniknąć w wyższych rzędach, czy też jest rezultatem jakiejś symetrii, której nie zauważyliśmy wcześniej, musimy najpierw zidentyfikować tę podprzestrzeń degeneracji której istnienie sugeruje powyższy rezultat. Musi to być podprzestrzeń tej przestrzeni degeneracji, którą mieliśmy w przypadku niezaburzonego. Wektory dopasowane do zaburzenia poszukiwane są oczywiście w postaci

$$|\Psi_0\rangle = b_1|1\rangle + b_2|2\rangle + b_3|3\rangle + b_4|4\rangle$$

i dla podwójnej wartości własnej dostajemy układ dwóch równań

$$\begin{aligned} -3ea_0Eb_3 &= 0, \\ -3ea_0Eb_1 &= 0. \end{aligned}$$

Wynika z tego, że ew. poszukiwana podprzestrzeń degeneracji byłaby rozpięta na takich wektorach $|\Psi_0\rangle$, dla których $b_1 = b_3 = 0$ a więc jest przestrzenią rozpiętą na wektorach $|2\rangle = |2,1,1\rangle$ i $|4\rangle = |2,1,-1\rangle$. Musimy teraz sprawdzić, czy zaburzony Hamiltonian nie ukrywa jakiejś symetrii, tzn. czy nie istnieje jakaś grupa przekształceń, względem których byłby on symetryczny a równocześnie badana podprzestrzeń byłaby przestrzenią reprezentacji nieredukowalnej tej grupy przekształceń. Istotnie, przekształcenie polegające na lustrzanym odbiciu obiektu fizycznego (tu: elektronu "na orbicie") w dowolnej płaszczyźnie zawierającej oś z

nie zmienia energii układu. Formalnie: operator Hamiltona $\frac{\hat{p}^2}{2m} + eEz$ komutuje z

operacją polegającą na odbiciu lustrzanym w dowolnej płaszczyźnie zawierającej oś z (na przykład odbicie w płaszczyźnie (z,x) polegałoby na zmianie $x \rightarrow x$,

$y \rightarrow -y$, $z \rightarrow z$) dokonanej w funkcji falowej. Opisane przekształcenie odbicia, po dołączeniu "jedynek", czyli przekształcenia tożsamościowego, tworzy grupę. Przestrzeń rozpięta na wektorach $|2,1,1\rangle$ i $|2,1,-1\rangle$ jest przestrzenią reprezentacji nieredukowalnej tej grupy, w szczególności odbiciem wektora $|2,1,1\rangle$ jest wektor $|2,1,-1\rangle$ i v.v. W ramach naiwnego planetarnego modelu atomu powiemy, że cząstka "krążąca w prawo" zaczyna po odbiciu "krążyć w lewo", co nie ma wpływu na energię. Wynika z tego, że degeneracja obserwowana na poziomie pierwszego rzędu rachunku zaburzeń jest nieprzypadkowa i w wyższych rzędach nie zostanie usunięta.

Warto zastanowić się, dlaczego wyżej opisany efekt nie wystąpił w przypadku jednorodnego pola magnetycznego. Dlaczego operator Hamiltona, który tam wprowadziliśmy, nie komutuje z operatorem odbicia?

18

HAMILTONIAN ZALEŻNY OD CZASU

W przypadku, gdy Hamiltonian zleży od czasu, wybór metody rozwiązywania równania Schrödingera uzależniony jest od charakteru tej zależności.

PRZYBLIŻENIE ADIABATYCZNE

Stosujemy to przybliżenie w przypadkach, gdy potencjał, będący częścią Hamiltonianu, jest wolno zmienny w czasie.

Spróbujmy przewidzieć, jaka będzie ewolucja układu będącego na początku w stanie stacjonarnym (jeden ze stanów własnych Hamiltonianu), jeżeli od pewnej chwili jego potencjał zaczyna powoli zależeć od czasu. (Z dalszych rachunków powinny wynikać konkretne wymagania co do "powolności" tej zależności.)

Nietrudno wyobrazić sobie, że widmo i wektory własne takiego zmieniającego się Hamiltonianu będą się też powoli zmieniały w czasie. Układ, który na początku był w określonym stanie własnym Hamiltonianu powinien "trzymać się tego stanu" zmieniając powoli swoją energię stosownie do przesuwającego się punktu widma. W przypadku, gdy Hamiltonian wróci do swojej pierwotnej postaci, układ powinien zakończyć ten proces w takim stanie, w jakim go rozpoczął, czyli bez zmiany energii (stąd nazwa: **przybliżenie adiabatyczne**).

Ten wstępny, intuicyjny obraz winien teraz znaleźć rachunkowe potwierdzenie.

Operator Hamiltona $\hat{H}(t)$ jest w każdej chwili t pełnoprawnym operatorem hermitowskim, dostarcza więc kompletu wektorów własnych $\{|n(t)\rangle\}$, które powoli, wraz z Hamiltonianem, zmieniają się z upływem czasu. Wektorom tym odpowiadają oczywiście wolno zmienne wartości własne energii $E_n(t)$ i spełnione jest równanie

$$\hat{H}(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle,$$

które jednak w tym wypadku nie powstaje jako rezultat separacji czasu przeprowadzonej w pełnym równaniu Schrödingera

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle.$$

Niezależnie od tego jednak, korzystając z tego, że zbiór wektorów $\{|n(t)\rangle\}$ jest w każdej chwili zbiorem zupełnym, możemy napisać

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |n(t)\rangle \langle n(t)| \Psi(t)\rangle.$$

Zależności od czasu, uwidocznione w tym rozkładzie, wymagają dyskusji.

Bez przyjęcia dodatkowych warunków, zależność czasowa wektorów $|n(t)\rangle$ może być osobliwa. Faza wektora $|n(t)\rangle$ może być bowiem w każdej chwili wybrana najzupełniej dowolnie, w wyniku czego funkcje $|n(t)\rangle$ (odwzorowanie czasu w przestrzeń Hilberta) mogą być nieróżniczkowalne: pochodne $\frac{d|n(t)\rangle}{dt}$ mogą nie istnieć. Chcąc nadać funkcjom $|n(t)\rangle$ ciągłość, musimy o to zadbać osobno przez dopasowanie do siebie faz wektorów $|n(t)\rangle$ dla sąsiednich chwil czasu. Ponadto przyjęto konwencję, zgodnie z którą komplet wektorów $|n(t)\rangle$ wraca do swojej wyjściowej postaci (z fazami włącznie!), jeżeli Hamiltonian, po przejściu kolejnych zmian, wraca do swojego wyjściowego kształtu.

Wektor $|\Psi(t)\rangle$ zależy od czasu z dwóch powodów:

- 1° jest rozwiązaniem równania Schrödingera zależnego od czasu, czyli zależałby od czasu nawet wtedy, gdyby Hamiltonian nie zależał od czasu,
- 2° Hamiltonian zależy od czasu.

Gdyby Hamiltonian nie zależał od czasu, zależność wymieniona w pierwszym punkcie sprowadzałaby się — jak wiemy — do przyrastania fazy każdego składnika w rozkładzie

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \sum_n |n\rangle \langle n| \Psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| \Psi(t_0)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} \\ &= \sum_n |n\rangle \Psi_n(t_0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)}. \end{aligned}$$

Faza każdego składnika przyrasta tu jednostajnie, bo wartości własne energii nie zależą od czasu. W naszym przypadku poziomy energetyczne powoli się przesuwają, co sugeruje, aby podjąć próbę przedstawienia wektora $|\Psi(t)\rangle$ w postaci

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |n(t)\rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'}.$$

Tak przygotowany wektor stanu podstawiamy do równania Schrödingera

$$\begin{aligned} \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle &= \sum_n E_n(t) |n(t)\rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} = i\hbar \partial_t |\Psi(t)\rangle \\ &= i\hbar \left\{ \sum_n |\dot{n}(t)\rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} + \sum_n |n(t)\rangle \dot{\Psi}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} \right. \\ &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} \sum_n E_n(t) |n(t)\rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} \right\}. \end{aligned}$$

Sumy zawierające wartości własne energii upraszczają się, czyli

$$\sum_n |\dot{n}(t)\rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} + \sum_n |n(t)\rangle \dot{\Psi}_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'} = 0.$$

Rzutując powyższą równość na dowolny z wektorów $|n(t)\rangle$, który oznaczmy symbolem $|m(t)\rangle$, otrzymujemy

$$\dot{\Psi}_m(t) = - \sum_n \langle m(t) | \dot{n}(t) \rangle \Psi_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t [E_n(t') - E_m(t')] dt'}.$$

Musimy teraz przez chwilę popracować nad iloczynami skalarnymi $\langle m(t) | \dot{n}(t) \rangle$, przy czym oddzielnie potraktujemy iloczyny skalarne $\langle n(t) | \dot{n}(t) \rangle$, a oddzielnie $\langle m(t) | \dot{n}(t) \rangle$ dla $(m \neq n)$.

Rozważmy iloczyn $\langle n(t) | \dot{n}(t) \rangle$. Różniczkujemy po czasie warunek unormowania wektora $|n(t)\rangle$

$$\langle n(t) | n(t) \rangle = 1$$

otrzymując

$$\frac{d}{dt} \langle n(t) | n(t) \rangle = 0 = \langle \dot{n}(t) | n(t) \rangle + \langle n(t) | \dot{n}(t) \rangle,$$

z czego wynika, że zależny od czasu iloczyn skalarny $\langle n(t) | \dot{n}(t) \rangle$ jest czysto urojony $\langle n(t) | \dot{n}(t) \rangle = -i\gamma(t)$.

Wspomnieliśmy wcześniej o dowolności, jaka występuje w doborze faz wektorów $|n(t)\rangle$, a w szczególności w wyborze zależności tych faz od czasu. Wykorzystamy teraz tę dowolność dla pokazania, że można tak wybrać te fazy, aby $\forall t$ zachodziło $\gamma(t) = 0$. Niech dla wektorów $|n(t)\rangle$ zachodzi $\gamma(t) \neq 0$. Wybieramy nowy komplet wektorów bazowych $|n'\rangle = e^{i\alpha(t)} |n\rangle$ starając się tak dobrać funkcję $\alpha(t)$, aby $\forall t$ zachodziło $\langle n' | \dot{n}' \rangle = 0$. A więc:

$$\begin{aligned} \langle n' | \dot{n}' \rangle &= e^{-i\alpha(t)} \langle n | \left\{ \frac{d}{dt} (e^{i\alpha(t)} |n\rangle) \right\} = \langle n | \{ i\dot{\alpha}(t) |n\rangle + |\dot{n}\rangle \} \\ &= i\dot{\alpha}(t) \langle n | n \rangle + \langle n | \dot{n} \rangle = i\dot{\alpha}(t) - i\gamma(t). \end{aligned}$$

Wystarczy teraz położyć $\alpha(t) = \int^t \gamma(t') dt'$, aby $\forall t$ zachodziło

$\langle n' | \dot{n}' \rangle = 0$. Zakładamy, że wektory $|n(t)\rangle$ zostały tak właśnie przygotowane i w dalszych rachunkach kładziemy $\gamma(t) = 0$.

Przechodzimy do iloczynów $\langle m(t) | \dot{n}(t) \rangle$.

Różniczkując po czasie oczywisty związek

$$\langle m(t) | \hat{H} | n(t) \rangle = E_n(t) \langle m(t) | n(t) \rangle = E_n(t) \delta_{mn} = 0 \quad \text{dla} \quad |m\rangle \neq |n\rangle,$$

mamy

$$\langle \dot{m} | \hat{H} | n \rangle + \langle m | \dot{\hat{H}} | n \rangle + \langle m | \hat{H} | \dot{n} \rangle = 0,$$

czyli

$$E_n(t) \langle \dot{m} | n \rangle + \langle m | \dot{\hat{H}} | n \rangle + E_m(t) \langle m | \dot{n} \rangle = 0.$$

Skoro jednak $\langle m(t) | n(t) \rangle = 0$, to $\langle \dot{m} | n \rangle + \langle m | \dot{n} \rangle = 0$, czyli $\langle \dot{m} | n \rangle = -\langle m | \dot{n} \rangle$. Podstawiając mamy od razu

$$\langle m(t) | \dot{n}(t) \rangle = \frac{\langle m(t) | \dot{\hat{H}}(t) | n(t) \rangle}{E_n(t) - E_m(t)} = \frac{\langle m(t) | \dot{\hat{H}}(t) | n(t) \rangle}{\hbar \omega_{nm}(t)}.$$

Możemy teraz wrócić do rachunku, którego ostatnia formuła, z wykorzystaniem rachunków pomocniczych, które właśnie zakończyliśmy, przyjmuje postać

$$\dot{\Psi}_m(t) = - \sum_{n \neq m} \Psi_n(t) \frac{\langle m(t) | \dot{\hat{H}}(t) | n(t) \rangle}{\hbar \omega_{nm}(t)} e^{-i \int_{t_0}^t \omega_{nm}(t') dt'}.$$

Analiza ilościowa tego wzoru jest możliwa, gdy znamy operator $\hat{H}(t)$. Jeżeli jednak założymy, że operator ten jest powoli zmienny w czasie (co oznacza, że

$\frac{\langle m | \dot{\hat{H}} | n \rangle}{\hbar \omega_{nm}} \ll \frac{1}{\text{sec}}$), to możliwa jest jakościowa dyskusja otrzymanego wyniku.

Założmy na przykład, że do chwili t_0 Hamiltonian nie zależał od czasu i że w chwili t_0 układ jest w konkretnym stanie stacjonarnym $|k\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$, gdzie $|k\rangle = |k(t_0)\rangle$, $E_k = E_k(t_0)$, czyli $\Psi_n(t_0) = \delta_{kn}$. Gdyby Hamiltonian w dalszym ciągu nie zależał od czasu, to układ pozostawałby w tym stanie, czyli pochodne $\dot{\Psi}_m(t)$ byłyby wszystkie równe zeru. Zakładamy jednak, że od chwili t_0 Hamiltonian zaczyna się zmieniać, czyli że $\langle m(t) | \dot{\hat{H}}(t) | n(t) \rangle \neq 0$. Ze wzoru, który wyprowadziliśmy, wynika, że w chwili początkowej mamy

$$\dot{\Psi}_m(t_0) = -\frac{\langle m(t_0) | \dot{\hat{H}}(t_0) | k(t_0) \rangle}{\hbar \omega_{km}(t_0)} \quad \text{dla } m \neq k \quad \text{oraz} \quad \dot{\Psi}_k(t_0) = 0,$$

zaś w miarę upływu czasu pochodne czasowe współczynników $\Psi_m(t)$ pozostają małe tak długo, jak długo elementy macierzowe operatora $\dot{\hat{H}}$ są małe (Hamiltonian powoli zależy od czasu) a odległość, jaka dzieli poszczególne poziomy energetyczne (pamiętamy, że $\omega_{km}(t) = \frac{1}{\hbar} [E_k(t) - E_m(t)]$), nie jest zbyt mała. Z tym większym też prawdopodobieństwem, pomimo włączenia czasowej zależności Hamiltonianu, nasz układ pozostanie na poziomie startowym E_k (którego wartość powoli zmienia się z czasem) i nie „przeskakuje” do innych poziomów.

Na uwagę zasługuje też rola czynnika fazowego $e^{-i \int_{t_0}^t \omega_{mm}(t') dt'}$. Skoro bowiem pochodna funkcji $\Psi_m(t)$ zawiera takie czynniki, to i sama funkcja $\Psi_m(t)$ też będzie je zawierać. Mamy więc funkcję, która na początku (dla $t = t_0$) wynosi zero (mówimy tu o funkcjach $\Psi_m(t)$ dla $m \neq k$) i o której wiemy, że dla $t > t_0$ jej pochodna ma małą wartość bezwzględną, a sama funkcja ma oscylującą fazę. (Funkcja $\mathcal{E} e^{i\alpha t}$ jest przykładem funkcji tego typu.) Wartość modułu takiej funkcji pozostaje więc mała nawet po długim czasie.

SŁABE ZABURZENIA ZALEŻNE OD CZASU — metoda wariacji stałych.

Rachunek, który teraz pokażemy, stosuje się w przypadkach, gdy stałemu Hamiltonianowi \hat{H}_0 , dla którego potrafimy rozwiązać równanie Schrödingera, towarzyszy niewielkie, zależne od czasu zaburzenie opisane Hamiltonianem $\lambda\hat{H}'(t)$.

Wektory własne i wartości własne Hamiltonianu niezaburzonego oznaczmy symbolami $|n\rangle$ i E_n , czyli

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

Niezaburzone równanie Schrödingera zależne od czasu ma oczywiście postać

$$\hat{H}_0|\Psi\rangle = i\hbar\partial_t|\Psi\rangle$$

a jego ogólne rozwiązanie możemy zapisać w postaci

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}, \text{ gdzie } c_n = \langle n | \Psi \rangle.$$

W przypadku, gdy włączone jest zaburzenie $\lambda\hat{H}'(t)$, czyli gdy obowiązuje równanie $(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'(t))|\Psi\rangle = i\hbar\partial_t|\Psi\rangle$, powyższe rozwinięcie przestaje być aktualne. Pozostaje jednak w mocy zupełność układu wektorów $\{|n\rangle\}$, z czego wynika, że rozwiązania równania zaburzonego

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'(t))|\Psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t|\Psi(t)\rangle$$

możemy szukać w postaci

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

gdzie eksponenty $e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}$ zostały dla wygody "wydobyte" z zależnych od czasu współczynników $a_n(t)$. Tak przygotowany wektor wstawiamy do równania

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'(t)) \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = i\hbar \partial_t \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

i korzystając z własności wektorów $|n\rangle$ otrzymujemy

$$\lambda \hat{H}'(t) \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t},$$

co zrzućmy na dowolny, wybrany spośród wektorów $\{|n\rangle\}$, wektor $|k\rangle$ prowadzi do równania

$$\dot{c}_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n \langle k | \hat{H}' | n \rangle c_n(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_n) t} = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n H'_{kn} c_n(t) e^{i\omega_{kn} t}$$

będącego dokładnym (czyli bez żadnych przybliżeń) odpowiednikiem równania Schrödingera zależnego od czasu.

Znajdziemy teraz iteracyjne rozwiązania tego równania. Najgrubszym przybliżeniem dla funkcji $c_n(t)$ są oczywiście wartości stałe $c_n^{(0)}$, które wybieramy tak, aby wektor

$$|\Psi\rangle^{(0)} = \sum_n c_n^{(0)} |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

dobrze opisywał początkową (w chwili $t = t_0$) postać wektora stanu. Zwykle na początku mamy realizowany jeden ze stanów własnych Hamiltonianu niezaburzonego, na przykład stan $|\Psi\rangle^{(0)} = |m\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}$ czyli $c_n^{(0)} = \delta_{nm}$. Podstawiając do równania mamy

$$\dot{c}_k^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n H'_{kn} \delta_{nm} e^{i\omega_{kn} t} = -\frac{i}{\hbar} \lambda H'_{km} e^{i\omega_{km} t},$$

z czego wynika, że

$$c_k^{(1)}(t) = \delta_{km} - \frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t H'_{km}(t') e^{i\omega_{km} t'} dt'.$$

Znajomość kompletu funkcji $c_k^{(1)}(t)$ pozwala obliczyć pochodną drugiego przybliżenia

$$\dot{c}_k^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n H'_{kn} c_n^{(1)}(t) e^{i\omega_{kn}t}$$

itd.

Jak już wiemy, współczynniki $c_l(t)$ mają prostą interpretację probabilistyczną: $|c_l(t)|^2$ jest prawdopodobieństwem tego, że w chwili t układ znajduje się w stanie odpowiadającym wektorowi $|l\rangle$.

ZADANIE

Traktując elementy macierzowe $H'_{km}(t)$ jako znane funkcje czasu, wyprowadzić wzór na współczynniki $c_k^{(2)}(t)$ przy warunkach początkowych $c_n^{(0)} = \delta_{nm}$.

Pozostając przy tych samych warunkach początkowych, odpowiedzieć na następujące pytanie:

Czy w sytuacji, gdy dla danej wartości k element macierzowy $H'_{km}(t)$ wynosi zero, możliwe jest przejście układu od stanu $|m\rangle$ do stanu $|k\rangle$?

Rozwiązanie:

Kontynuując postępowanie iteracyjne otrzymujemy

$$\begin{aligned} \dot{c}_k^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n H'_{kn} c_n^{(1)}(t) e^{i\omega_{kn}t} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \lambda \sum_n H'_{kn} \left(\delta_{nm} - \frac{i}{\hbar} \lambda \int_{t_0}^t H'_{nm}(t') e^{i\omega_{nm}t'} dt' \right) e^{i\omega_{kn}t} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \lambda H'_{km}(t) e^{i\omega_{km}t} + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \lambda^2 \sum_n H'_{kn}(t) \left[\int_{t_0}^t H'_{nm}(t') e^{i\omega_{nm}t'} dt' \right] e^{i\omega_{kn}t}. \end{aligned}$$

Obustronne całkowanie tego wzoru po czasie, z uwzględnieniem warunków początkowych, prowadzi do

$$c_k^{(2)}(t) = \delta_{km} + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \lambda \int_{t_0}^t H'_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt'$$

$$+\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \lambda^2 \sum_n \int_{t_0}^t \left\{ H'_{kn}(t') \int_{t_0}^{t'} [H'_{nm}(t'') e^{i\omega_{nm}t''}] dt'' e^{i\omega_{kn}t'} \right\} dt'.$$

Już w drugim przybliżeniu widać więc, że przejście od stanu $|m\rangle$ do stanu $|k\rangle$ jest na ogół możliwe nawet wtedy, gdy $H'_{km}(t) \equiv 0$ (wynika to z ostatniego, trzeciego składnika w powyższym wzorze).

ZADANIE

Rozważyć operator $\lambda \hat{H}'(t)$ odpowiadający słabemu polu zaburzającemu włączonemu w chwili $t = 0$ i wyłączonemu w chwili $t = T$, zmieniającemu się okresowo, czyli

$$\lambda \hat{H}'(t) = \Theta(t) \lambda \hat{H}'' \sin \omega t,$$

gdzie

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } 0 < t < T \\ 0 & \text{poza tym} \end{cases}$$

a operator \hat{H}'' nie zależy od czasu.

Zakładając, że przed włączeniem zaburzenia przygotowaliśmy badany obiekt fizyczny w stanie własnym $|m\rangle$ Hamiltonianu niezaburzonego, zbadać (dla czasów $t > T$) obliczone w I rzędzie rachunku zaburzeń prawdopodobieństwo znalezienia układu w zadanym stanie własnym $|k\rangle$ Hamiltonianu niezaburzonego. W szczególności przeanalizować zależność tego prawdopodobieństwa od częstości ω .

Rozwiązanie:

$$\begin{aligned} \dot{c}_k^{(1)}(t) &= -\Theta(t) \frac{i}{\hbar} \lambda H''_{km} \sin \omega t e^{i\omega_{km}t} \\ &= -\Theta(t) \frac{1}{2\hbar} \lambda H''_{km} \left[e^{i(\omega_{km}+\omega)t} - e^{i(\omega_{km}-\omega)t} \right] \end{aligned}$$

Dla $t > T$ otrzymujemy więc

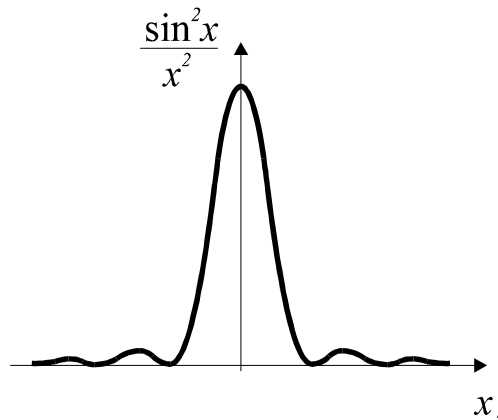
$$\begin{aligned}
c_k^{(1)} &= \delta_{km} - \frac{1}{2\hbar} \lambda H''_{km} \int_0^T \left[e^{i(\omega_{km} + \omega)t'} - e^{i(\omega_{km} - \omega)t'} \right] dt' \\
&= \delta_{km} - \frac{1}{2i\hbar} \lambda H''_{km} \left[\frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)T} - 1}{\omega_{km} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)T} - 1}{\omega_{km} - \omega} \right].
\end{aligned}$$

Powinniśmy teraz obliczyć kwadrat modułu wyrażenia występującego w nawiasie kwadratowym i przeanalizować jego zależność od częstości ω . Wystąpienie maksimum tej funkcji dla pewnej wartości częstości ω byłoby równoważne szczególnie dużemu prawdopodobieństwu przejścia z poziomu m na poziom k , jakie pojawiałoby się, gdyby częstość zaburzenia zbliżała się do tej wartości.

Okazuje się jednak, że dla jakościowej analizy tego zagadnienia wystarczy zbadać osobno moduły obydwu składników występujących w nawiasie kwadratowym :

$$\left| \frac{e^{i(\omega_{km} \pm \omega)T} - 1}{\omega_{km} \pm \omega} \right|^2 = \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{km} \pm \omega)T \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{km} \pm \omega) \right]^2}.$$

Rozważane jako funkcje częstości ω (częstość ta jest ze swej natury dodatnia), mają one wyraźne maksima dla tych wartości parametru ω , które pokrywają się z "częstościami przejść" z poziomu m na k (pamiętamy, że $\omega_{km} = \frac{1}{\hbar}(E_k - E_m)$), czyli jest proporcjonalna do energii potrzebnej do przeniesienia układu z poziomu m na poziom k). Jeżeli poziom k leży wyżej, niż poziom m , to wspomniane maksimum wystąpi w module drugiego składnika, jeżeli zaś niżej, to pierwszego. Wykreślmy funkcję $f(x) = \frac{\sin^2 x}{x^2}$



Z wykresu tego widać, że gdy **częstotliwość** zmian zaburzenia jest dopasowana (**rezonansowa**) do energii przejścia $|m\rangle \rightarrow |k\rangle$, prawdopodobieństwo przeskoku układu ze stanu początkowego $|m\rangle$ do stanu $|k\rangle$ wyraźnie rośnie i dotyczy to w równym stopniu przejść z absorpcją energii przez układ, co i przejść z jej emisją.

Ostania uwaga pozwala m.in. zrozumieć (przynajmniej w sensie jakościowym) mechanizm pochłaniania fotonów o określonej częstości przez atomy w przypadku, gdy energia wzbudzenia w atomie jest dopasowana do częstości fotonu (tak powstają widma absorpcyjne znane z obserwacji astronomicznych) a także emisji fotonów przez atomy wcześniej wzbudzone i poddane działaniu fotonów o częstości dopasowanej do energii deekscytacji (tzw. emisja wymuszona).

Można pokazać, że foton, powstający w wyniku wymuszonego obecnością innego fotonu przejścia atomu z poziomu wyższego na niższy, dołącza się do fotonu wymuszającego i jest z nim zgodny w fazie. Jeżeli więc tylko uda się przygotować próbkę przezroczystej substancji, w której większość atomów będzie w stanie wzbudzonym (tzw. **pompowanie optyczne**), to pierwszy powstający z emisji spontanicznej foton, przelatując obok innych atomów wzbudzonych, spowoduje powstanie lawiny identycznych fotonów — silnego impulsu światła spójnego (**laser**).

SKOROWIDZ

(hasła wymienione w skorowidzu można odnaleźć na wskazanych stronach jako wytłuszczone albo tytułowe.)

A

algebra Liego 187
amplituda 15
— rozpraszania 167
atom wieloelektronowy
105, 117

B

bariera potencjału 22
baza ortonormalna 36
bierna wersja (transformacji) 187
bozony 105

C

całka ruchu 85, 150, 193
Condon-Schortley'a
konwencje 100, 133
cząstka swobodna 13, 155
częstość 10
— kołowa 11
częstotliwość rezonansowa 230
czynna wersja (transformacji) 187
czynniki fazowy 45

D

degeneracja 193, 204
delta Diraca 50
długość fali 10
dyspersja 137

E

efekt fotoelektryczny 11
— Starka 215
— Zeemana 212
elektron swobodny 11
ewolucja czasowa 143

F

fala parcjalna 174, 176
— płaska 9
fale de Broglie'a 9
fermiony 105
funkcja falowa 10, 44
— — całkowalna z kwadratem 52
— — normowalna 28
— Greene'a 158
— własna operatora energii 17
funkcje Bessela 79

G

generator (grupy) 187, 193
gęstość prawdopodobieństwa 10
główna liczba kwantowa 84
grupa Liego 187
— obrotów 187
— symetrii 194

I

iloczyn skalarny 36, 46
— tensorowy 103

interpretacja probabilistyczna 115

J

jon wodoropodobny 80

K

kąty Eulera 188
komplet wspólnych wektorów własnych 63
komutator 41, 56

L

laser 230
lemat Schura 194
liczba Avogadro 12

M

macierze Pauliego 102, 189
masa elektromu 12
— zredukowana 93
metoda iteracyjna (Brillouina-Wignera) 211
— Hartree 120
— Reyleigha-Schrödingera 211
— wariacji stałych 225
metody wariacyjne 120
model Bohra 86

moment magnetyczny
elektronu 97
— — — własny (spinowy) 105

N

nadciekłość 108
nadprzewodnictwo 109
nieredukowalna grupa
(macierzy) 194
— reprezentacja grupy 194
normalizacja 28
notacja Diraca 35

O

obraz Heisenberga 145
— oddziaływania 146
— Schrödingera 144
obserwabla 43
operator energii 17
— — kinetycznej 14
— — potencjalnej 55
— jednostkowy 37
— hermitowski 40, 43
— kwadratu momentu pędu 64
— Laplace'a we współrzędnych sferycznych 77
— obrotu 186
— pędu 14, 54, 56
— położenia 44, 55
— translacji 185
— unitarny 144
— wewnętrzny 131
— — zdegenerowany 41
operatora orbitalnego momentu pędu funkcje własne 63, 72
operatory 14
— \hat{J}_+ i \hat{J}_- 66
oscylator harmoniczny 29, 57

P

parametr zderzenia 173
podprzestrzenie niezmiennicze 194
pomiar 113
pompowanie optyczne 230
prawdopodobieństwo 114
prąd prawdopodobieństwa 152
prędkość fazowa 12
promień Bohra 86
próg potencjału 19
przekrój czynny całkowity 169
— — różniczkowy 168
przestrzeń Hilberta 43
— — konfiguracyjna 98
— — spinowa 99
— liniowa 35
— wektorowa 35
— wzbogacona 53, 155
przybliżenie adiabatyczne 219
— Borna (pierwsze) 171

R

rachunek zaburzeń 199
— perturbacyjny 199
rachunku zaburzeń rząd drugi 203
— — — pierwszy 203
reguły wyboru 123
reprezentacja 49, 188
— nieredukowalna 194
— operatora 38
— pędów 49, 58
— położenia 49
— redukowalna 194
— wektora 38
rozpraszanie 155
równanie ciągłości 153
— falowe 13

— Schrödingera 14, 15
— — niezależne od czasu 17
— własne 17

S

separacja zmiennych 17, 78
składanie momentów pędu 128
spin 97
sprzężenie po hermitowsku 40
stała Plancka 11
stan 44
— wielobożonowy 106
— wielofermionowy 109
stany nienormowalne 53
— niestacjonarne 34
— niezwiązane 155
— stacjonarne 33
— związane 155
Starka efekt 215
struktura nadsubtelna 123
— subtelna 123
studnia potencjału 25
suma prosta 194
superpozycja 15, 34
symetria 150, 193
— obrotowa 150
— potencjału 85
— sferyczna 77
— translacyjna 150
— ukryta 85
„szycie” funkcji falowych 19

T

transformacja podobieństwa 144
transformata Fouriera 52
translacja 183

twierdzenie Ehrenfesta

116

— Noether 150

— optyczne 182

W

wartość oczekiwana

115

— średnia 115

— własna 17, 33, 43

wektor 35

— dopasowany (do
zaburzenia) 205

— falowy 10

— stanu 44

wektory normowalne

155

widmo energii ciągłe 28

— — punktowe 28

wielkość fizyczna 14

wielomiany Hermite'a

33

współczynniki Clebscha-
Gordana 128

wynik pomiaru 43

wyznacznik Slatera 110

wzór Rutherforda 173

Z

zakaz Pauliego 97, 106

zasada nieoznaczoności

138

— nierozróżnialności
cząstek 106

Zeemana efekt 212

zespół statystyczny 46,
115

zmiana reprezentacji
operatora 39

— — wektora 38

zupełny układ obserwa-
bli 47

