

Stanisław Kryszewski

Instytut Fizyki Teoretycznej i Astrofizyki

Uniwersytet Gdańskiego

MECHANIKA KWANTOWA

Skrypt dla studentów III–ego roku fizyki

Gdańsk 2002 – ????

Wersja: 11.05 .2017¹

¹Ciągle pracuję (choć z przerwami) nad doskonaleniem niniejszego skryptu. Numer wersji skryptu jest już nie do określenia. Pozostaje data naniesienia ostatnich poprawek i uzupełnień. Konieczność wprowadzania poprawek ma wielorakie źródła. Najważniejszy jest jednak "input" od czytelników, i studentów, którzy odkrywają, czasem nieznaczne, ale jednak usterki. Wszystkim przyczyniającym się do uwzględniania poprawek z całego serca dziękuję. Ponadto, prowadząc wykłady i ćwiczenia sam znajduję na ogół drobiazgi, ale warte poprawki.

© Stanisław Kryszewski

Spis treści

Od autora	16
I CZEŚĆ GŁÓWNA WYKŁADU	18
1 Cząstki i fale	19
1.1 Fale elektromagnetyczne i fotony	20
1.2 Analiza doświadczenia interferencyjnego Young'a	21
1.2.1 Eksperyment pierwszy – jedna szczelina otwarta	22
1.2.2 Eksperyment drugi – obie szczeliny otwarte	23
1.2.3 Dyskusja opisu korpuskularnego	24
1.3 Dualizm korpuskularno-falowy	26
1.3.1 Podsumowanie omawianych doświadczeń	26
1.3.2 Potrzeba innego opisu	27
1.3.3 Dualizm korpuskularno-falowy	28
1.4 Idea rozkładu spektralnego	30
1.4.1 Dyskusja eksperymentu polaryzacyjnego	30
1.4.2 Wnioski kwantowo-mechaniczne	32
2 Funkcje falowe i równanie Schrödingera	34
2.1 Hipoteza de Broglie'a. Funkcje falowe	34
2.2 Równanie Schrödingera	36
2.2.1 Uwagi i komentarze	37
2.2.2 Uzasadnienie równania Schrödingera	38
2.2.3 Uogólnienie	40
2.3 Probabilistyczna interpretacja funkcji falowej	41
2.4 Gęstość i prąd prawdopodobieństwa	44
2.4.1 Gęstość prądu prawdopodobieństwa	44
2.4.2 Ciągłość prawdopodobieństwa	46
3 Stacjonarne równanie Schrödingera	48
3.1 Wprowadzenie	48
3.2 Stacjonarne równanie Schrödingera	49
3.3 Cząstka swobodna	50
3.3.1 Stacjonarne funkcje falowe	50
3.3.2 Problemy interpretacyjne	52
3.3.3 Nowa (inna) interpretacja	53
3.4 Stany związane i rozproszeniowe	54
3.4.1 Dyskusja ogólna	54
3.4.2 Uwagi o ciągłości funkcji falowych	55
4 Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej	57
4.1 Przegląd metod matematycznych	57

4.1.1	Przestrzeń funkcji falowych – przestrzeń Hilberta	57
4.1.2	Operatory na przestrzeni funkcji falowych	60
4.1.3	Operatory hermitowskie	64
4.2	Pomiary kwantowo-mechaniczne	67
4.2.1	Obserwable	67
4.2.2	Pomiar kwantowo-mechaniczny	68
4.2.3	Postulaty pomiarowe	72
4.2.4	Efekty interferencyjne	73
4.2.5	Przypadek z degeneracją	75
4.3	Wartości oczekiwane i dyspersje	77
4.3.1	Wartości oczekiwane	77
4.3.2	Dyspersje	79
4.4	Konstrukcja operatorów – obserwabli	81
4.4.1	Operatory położenia i pędu	81
4.4.2	Zasada odpowiedniości	82
4.4.3	Hamiltonian cząstki	84
4.5	Nawiąsy Poissona i relacje komutacyjne. Metoda kwantowania	85
5	Równanie Schrödingera	87
5.1	Zachowanie normy wektora stanu – funkcji falowej	87
5.2	Równanie Schrödingera dla układu konserwatywnego	88
5.2.1	Ewolucja w czasie	89
5.2.2	Normowanie funkcji falowej (5.20)	91
5.2.3	Stan początkowy – stan własny hamiltonianu	92
5.2.4	Uwagi o zachowaniu energii	94
5.3	Ewolucja wartości oczekiwanej obserwabli	94
5.3.1	$\langle A \rangle_t$ – liczbowa funkcja czasu	94
5.3.2	Równanie ruchu dla $\langle A \rangle_t$	95
5.4	Równania Ehrenfesta	96
5.4.1	Wyprowadzenie równań Ehrenfesta	97
5.4.2	Dyskusja. Granica klasyczna	98
6	Zasada nieoznaczoności	100
6.1	Formalna zasada nieoznaczoności	100
6.1.1	Pojęcia wstępne	100
6.1.2	Zasada nieoznaczoności	102
6.1.3	Warunki minimalizacji zasady nieoznaczoności	103
6.2	Dyskusja i pewne zastosowania	104
6.2.1	Ogólne sformułowanie	104
6.2.2	Relacja nieoznaczoności położenie–pęd	104
6.2.3	Zastosowanie do atomu w modelu Bohra	105
6.3	Zasada nieoznaczoności energia – czas	106
7	Ważny przykład – oscylator harmoniczny	109
7.1	Wprowadzenie	109
7.1.1	Klasyczny oscylator harmoniczny	109
7.1.2	Dlaczego oscylator jest taki ważny?	110
7.2	Stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora	111
7.2.1	Wprowadzenie	111
7.2.2	Zamiana zmiennych	112
7.2.3	Zachowanie asymptotyczne	113
7.2.4	Równanie dla funkcji $f(\xi)$	115
7.2.5	Rozwiązania. Wielomiany Hermite'a	115

7.2.6	Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora	117
7.3	Pewne zastosowania	118
7.3.1	Element macierzowy operatora położenia	119
7.3.2	Element macierzowy operatora pędu	120
7.3.3	Elementy macierzowe $\langle k x^2 n \rangle$ oraz $\langle k p^2 n \rangle$	121
7.3.4	Zasada nieoznaczoności dla oscylatora w stanie $\psi_n(x)$	121
7.3.5	Szacowanie energii stanu podstawowego z zasady nieoznaczoności	123
8	Notacja Diraca	125
8.1	Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu	125
8.2	Kety i bra. Notacja Diraca	126
8.3	Operatory liniowe	128
8.3.1	Operatory, kety i bra	128
8.3.2	Operator rzutowy	129
8.4	Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca	130
8.4.1	Definicja operatora sprzężonego	130
8.4.2	Własności sprzężenia hermitowskiego	130
8.4.3	Uwagi dodatkowe i przykłady	131
8.4.4	Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne	132
8.5	Operatory hermitowskie – obserwacje	133
9	Reprezentacje w przestrzeni stanów	135
9.1	Definicja reprezentacji	135
9.1.1	Intuicyjne wprowadzenie	135
9.1.2	Relacje ortonormalności i zupełności	136
9.2	Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów	138
9.2.1	Reprezentacje ketów i bra	138
9.2.2	Reprezentacja iloczynu skalarnego	138
9.2.3	Uwagi o normowaniu	139
9.2.4	Reprezentacja $ \psi'\rangle = \hat{A} \psi\rangle$	139
9.2.5	Reprezentacja iloczynu operatorów	140
9.2.6	Elementy macierzowe operatora sprzężonego	141
9.2.7	Wyrażenie dla $\langle\varphi \hat{A} \psi\rangle$	142
9.3	Nowa terminologia	142
9.3.1	Funkcje falowe w reprezentacji U	142
9.3.2	Operatory w reprezentacji U	143
9.3.3	Uwagi dodatkowe	145
10	Reprezentacje położeniowa i pędowa	146
10.1	Reprezentacja położeniowa	146
10.1.1	Definicja reprezentacji położeniowej	146
10.1.2	Funkcje falowe w reprezentacji położeniowej	148
10.1.3	Operatory w reprezentacji położeniowej	148
10.1.4	Operator pędu w reprezentacji położeniowej	149
10.1.5	Zasada odpowiedniości w reprezentacji położeniowej	151
10.2	Reprezentacja pędowa	152
10.3	Związek między reprezentacjami $ \vec{r}\rangle$ i $ \vec{p}\rangle$	153
10.3.1	Wprowadzenie	153
10.3.2	Funkcje własne pędu w reprezentacji położeniowej	155
10.3.3	Zmiana reprezentacji – pary fourierowskie	156
10.3.4	Cząstka swobodna	157
10.3.5	Kłopoty interpretacyjne	158

11 Zupełny zbiór obserwabli komutujących	160
11.1 Wprowadzenie	160
11.2 Twierdzenia matematyczne	161
11.3 Zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK)	164
11.4 Uwagi praktyczne	166
12 Postulaty mechaniki kwantowej	168
12.1 Postulat 1: wektor stanu	169
12.2 Postulat 2: obserwable	170
12.3 Postulat 3: wyniki pomiarów – wartości własne obserwabli	171
12.4 Postulat 4: prawdopodobieństwo wyników pomiarowych	171
12.4.1 Przypadek widma dyskretnego bez degeneracji	171
12.4.2 Przypadek widma dyskretnego z degeneracją	172
12.4.3 Przypadek widma ciągłego	173
12.4.4 Ogólne komentarze do postulatu 4	173
12.5 Postulat 5: pomiar – redukcja wektora stanu	174
12.6 Postulat 6: ewolucja w czasie – równanie Schrödingera	176
13 Kwantowa teoria momentu pędu	177
13.1 Orbitalny moment pędu – wstęp	177
13.1.1 Podstawowe definicje	177
13.1.2 Relacje komutacyjne	178
13.2 Ogólny operator momentu pędu	180
13.2.1 Definicje i uwagi wstępne	180
13.2.2 Relacje komutacyjne	181
13.3 Wartości własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$	183
13.3.1 Wprowadzenie	183
13.3.2 Wartość własna m jest ograniczona	184
13.3.3 Własności $J_{\pm} j m\rangle$	184
13.3.4 Wartości własne \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$	185
13.3.5 Podsumowanie	187
13.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$. Reprezentacja standardowa	187
14 Orbitalny momentu pędu	189
14.1 Ogólne własności orbitalnego momentu pędu	189
14.1.1 Przypomnienie wyników	189
14.1.2 Wartości własne i wektory własne	190
14.1.3 Elementy macierzowe	190
14.2 Orbitalny moment pędu w reprezentacji położeniowej	191
14.2.1 Współrzędne kartezjańskie i sferyczne	191
14.2.2 Operatory L_k we współrzędnych sferycznych	193
14.2.3 Operator \vec{L}^2 we współrzędnych sferycznych	194
14.2.4 Wartości własne i funkcje własne \vec{L}^2 i L_3	196
14.3 Harmoniki sferyczne	198
14.3.1 Wprowadzenie	198
14.3.2 Harmoniki sferyczne – zebranie informacji	199
15 Stany stacjonarne w potencjale centralnym	202
15.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej	202
15.2 Kwantowe zagadnienie dwóch ciał	205
15.2.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej	205
15.2.2 Wartości i funkcje własne hamiltonianu	206
15.2.3 Współrzędne sferyczne. Hamiltonian	209

15.3	Stacjonarne równanie Schrödingera	210
15.3.1	Zupełny zbiór obserwabli komutujących	210
15.3.2	Radialne równanie Schrödingera	211
15.3.3	Zachowanie się funkcji radialnych w $r = 0$	213
15.4	Podsumowanie	214
16	Atom wodoropodobny	217
16.1	Wprowadzenie	217
16.2	Stabilność atomu	218
16.2.1	Dyskusja klasyczna	218
16.2.2	Dyskusja kwantowo-mechaniczna	219
16.3	Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego	220
16.3.1	Równanie radialne – dyskusja własności	220
16.3.2	Rozwiązywanie równania radialnego	222
16.3.3	Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii	227
16.4	Dyskusja uzyskanych rezultatów	229
16.4.1	Poziomy energetyczne. Główna liczba kwantowa	229
16.4.2	Radialne funkcje falowe	232
16.4.3	Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych	234
16.4.4	Średni rozmiar atomu	235
16.5	Podsumowanie	236
17	Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym	238
17.1	Przybliżenie półklasyczne w mechanice kwantowej	238
17.1.1	Hamiltonian	238
17.1.2	Niezmienniczość ze względu na cechowanie	239
17.1.3	Ciągłość prądu prawdopodobieństwa	240
17.2	Jednorodne pole magnetyczne	242
17.2.1	Wybór potencjału wektorowego	242
17.2.2	Hamiltonian	243
17.2.3	Dyskusja rzędów wielkości	244
17.2.4	Interpretacja członu paramagnetycznego	246
17.2.5	Interpretacja członu diamagnetycznego	247
17.3	Normalny efekt Zeemana dla atomu wodoropodobnego	248
17.3.1	Poziomy energetyczne	248
17.3.2	Dyskusja fizyczna	249
18	Teoria spinu 1/2	252
18.1	Wprowadzenie – braki dotychczasowej teorii	252
18.2	Postulaty teorii Pauliego	253
18.3	Macierze Pauliego i operatory spinu 1/2	256
18.4	Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie 1/2	259
18.4.1	Wektory stanu – spinory	259
18.4.2	Operatory i ich działanie na spinory	260
18.4.3	Obliczanie prawdopodobieństw i wartości oczekiwanych	262
19	Dodawanie momentów pędu	264
19.1	Całkowity moment pędu	264
19.1.1	Przypomnienie z mechaniki klasycznej	264
19.1.2	Przykład kwantowo-mechaniczny	264
19.1.3	Oddziaływanie spin-orbita – dyskusja wstępna	266
19.2	Dodawanie dwóch momentów pędu	268
19.2.1	Dyskusja i wprowadzenie	268

19.2.2 Podstawowe własności operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$	270
19.2.3 Wartości własne (liczby kwantowe) J oraz M	271
19.2.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 i J_3	273
19.3 Współczynniki Clebscha-Gordana (CG)	279
19.3.1 Wprowadzenie	279
19.3.2 Własności współczynników CG	280
20 Stacjonarny rachunek zaburzeń	287
20.1 Istota problemu	287
20.2 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego	290
20.2.1 Wprowadzenie	290
20.2.2 Formalizm matematyczny	291
20.2.3 Poprawki pierwszego rzędu	292
20.2.4 Poprawki drugiego rzędu do energii	293
20.2.5 Dyskusja uzyskanych rezultatów	295
20.3 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego	296
20.3.1 Wprowadzenie	296
20.3.2 Formalizm rachunku zaburzeń z degeneracją	297
20.3.3 Dyskusja macierzy zaburzenia	299
20.3.4 Rachunek zaburzeń z degeneracją – podsumowanie	301
20.4 Przykłady zastosowań	302
21 Rachunek zaburzeń z czasem	303
21.1 Wprowadzenie	303
21.2 Przybliżone rozwiązywanie równania Schrödingera	304
21.2.1 Wpływ zewnętrznego zaburzenia	304
21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia	305
21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń	306
21.3 Zaburzenie harmoniczne	308
21.3.1 Prawdopodobieństwo przejścia	308
21.3.2 Własności funkcji pomocniczych	310
21.3.3 Prawdopodobieństwo przejścia. Przybliżenie rezonansowe	313
21.3.4 Zaburzenie stałe w czasie	316
21.3.5 Szerokość rezonansu i zasada nieoznaczoności	317
21.3.6 Warunki stosowalności	317
21.3.7 Podsumowanie	319
21.4 Sprzężenie ze stanami z continuum	320
21.4.1 Dyskusja problemu	320
21.4.2 Złota reguła Fermiego	322
22 Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną	323
22.1 Hamiltonian oddziaływania	323
22.1.1 Wprowadzenie	323
22.1.2 Układ atomowy	324
22.1.3 Oddziaływanie z falą elektromagnetyczną	324
22.1.4 Fala płaska. Hamiltonian oddziaływania z atomem	325
22.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I	327
22.2.1 Przybliżenie dipolowe	328
22.2.2 Uzasadnienie zaniedbania członu $\vec{S} \cdot \vec{B}$	330
22.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II	330
22.4 Reguły wyboru	332
22.4.1 Polaryzacja liniowa	333
22.4.2 Polaryzacja kołowa	334

22.4.3 Uwagi dodatkowe	335
22.5 Stosownalność rachunku zaburzeń	335
22.6 Współczynniki A i B Einsteina	337
22.6.1 Wprowadzenie	337
22.6.2 Wyniki kwantowo-mechaniczne	340
22.6.3 Uśrednienie po orientacjach dipola atomowego	340
22.6.4 Współczynnik A emisji spontanicznej	341
22.6.5 Czas życia wzbudzonego stanu atomowego	341
II UZUPEŁNIENIA i ĆWICZENIA	342
23 Cząstki i fale	343
23.1 Doświadczenia z polaryzacją fotonu	343
23.1.1 Przypomnienie	343
23.1.2 Trzy polaryzatory	344
24 Funkcje falowe i równanie Schrödingera	347
24.1 Uzasadnienie równania Schrödingera	348
24.1.1 Cząstka w polu zewnętrznym	348
24.1.2 Dalsze uwagi i komentarze	349
24.2 Stany związane i rozproszeniowe	350
24.3 Równanie Kleina–Gordona	352
24.4 Jednowymiarowe równanie Schrödingera	353
24.4.1 Ogólne omówienie	353
24.4.2 $U(x)$ – funkcja parzysta	354
24.4.5 Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału	355
24.5.1 Wprowadzenie	355
24.5.2 Rozwiązywanie równania Schrödingera	356
24.5.3 Funkcje falowe	358
24.5.4 Podsumowanie	359
24.6.1 Wprowadzenie	360
24.6.2 Stany związane	360
24.6.3 Stany rozproszeniowe	368
24.6.4 Rozpraszanie niskoenergetyczne	373
24.7 Cząstka swobodna i pakiet falowy	379
24.7.1 Pakiet falowy	379
24.7.2 Pakiet gaussowski	380
24.7.3 Ewolucja pakietu gaussowskiego	383
24.7.4 Dyskusja	385
25 Stacjonarne równanie Schrödingera	387
26 Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej	388
26.1 Wartości oczekiwane i dyspersje dla stanu superponowanego	388
26.1.1 Założenia wstępne	388
26.1.2 Obliczenia elementów macierzowych	389
26.1.3 Dyspersja energii	390
26.2 Pomiary i stany pośrednie	390
26.2.1 Doświadczenie 1: dwa kolejne pomiary	391
26.2.2 Doświadczenie 2: bez stanu pośredniego	392
26.2.3 Dyskusja	393

27 Równanie Schrödingera	394
27.1 Pakiet falowy – raz jeszcze	394
27.1.1 Wartości oczekiwane $\langle x \rangle$ i $\langle x^2 \rangle$	394
27.1.2 Wartości oczekiwane $\langle p \rangle$ i $\langle p^2 \rangle$	395
27.2 Uogólnione twierdzenie o wiriale	397
28 Zasada nieoznaczoności	399
28.1 Pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności	399
28.1.1 Wyprowadzenie postaci pakietu	399
28.1.2 Dyskusja wyników	401
28.2 Dyskusja doświadczenia interferencyjnego	402
29 Oscylator harmoniczny	405
29.1 Rozwiązywanie via konfluentna funkcja hipergeometryczna	405
29.1.1 Konfluentne równanie hipergeometryczne. Rozwiązywanie	405
29.1.2 Dyskusja rozwiązań	406
29.1.3 Wielomiany Hermite'a. Funkcje własne	408
29.1.4 Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora	410
29.2 Rozwiązywanie przez rozwinięcie w szereg	410
29.2.1 Ogólna postać rozwiązań	411
29.2.2 Dyskusja rozwinięć. Kwantowanie energii	412
29.3 Alternatywna postać funkcji falowych	414
30 Notacja Diraca	417
30.1 Przestrzeń dualna. Pojęcie bra	417
30.2 Operatory i ich sprzężenia	419
31 Reprezentacje w przestrzeni Hilberta	422
31.1 Reprezentacje – dyskusja praktyczna	422
31.1.1 Wprowadzenie	422
31.1.2 Dyskusja zagadnień praktycznych	423
31.1.3 Dowolny stan $ \psi\rangle$	425
31.1.4 Uwagi końcowe	426
31.2 Zmiany reprezentacji	427
31.2.1 Dwie reprezentacje: "stara" i "nowa"	427
31.2.2 Własności transformacji	428
31.2.3 Uwagi końcowe	431
32 Reprezentacje położeniowa i pędowa	432
32.1 Operator pędu w reprezentacji położeniowej. Twierdzenie pomocnicze	432
32.2 Funkcje falowe oscylatora harmonicznego w reprezentacji pędowej	433
33 Postulaty mechaniki kwantowej	437
33.1 Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwabli	437
33.1.1 Projektory jednowymiarowe	438
33.1.2 Projektory wielowymiarowe	438
33.1.3 Rozkład spektralny obserwabli	439
34 Ewolucja układów kwantowych w czasie	441
34.1 Równanie Schrödingera i operator ewolucji	441
34.1.1 Wprowadzenie	441
34.1.2 Operator ewolucji i jego własności	441
34.1.3 Postać operatora ewolucji	444
34.2 Obraz Schrödingera	446

34.3	Obraz Heisenberga	447
34.3.1	Wektor stanu w obrazie Heisenberga	447
34.3.2	Operatory w obrazie Heisenberga	448
34.3.3	Ewolucja operatora w obrazie Heisenberga	448
34.3.4	Pewne dodatkowe własności obrazu Heisenberga	450
34.4	Obraz oddziaływania	451
34.4.1	Wprowadzenie	451
34.4.2	Wektor stanu w obrazie oddziaływania	452
34.4.3	Równanie Schrödingera w obrazie oddziaływania	453
34.4.4	Operatory i ich ewolucja w obrazie oddziaływania	454
34.5	Ewolucja stanu układu w obrazie oddziaływania	456
34.5.1	Postawienie problemu	456
34.5.2	Rozwiązywanie iteracyjne	456
34.5.3	Interpretacja szeregu iteracyjnego	457
34.6	Rachunek zaburzeń (pierwszego rzędu) z czasem	460
34.6.1	Wprowadzenie	460
34.6.2	Przybliżone rozwiązywanie równania Schrödingera	460
35	Kwantowa teoria momentu pędu	463
35.1	Wektory własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$	463
35.1.1	Konstrukcja stanów $ jm\rangle$	463
35.1.2	Reprezentacja standardowa	464
36	Orbitalny momentu pędu	466
36.1	Harmoniki sferyczne	466
36.1.1	Wprowadzenie	466
36.1.2	Konstrukcja harmonik sferycznych	467
36.1.3	Harmoniki sferyczne – zebranie informacji	469
37	Potencjał centralny	471
37.1	Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej	471
37.2	Model molekuły dwuatomowej. Potencjał Kratzera	473
37.2.1	Wprowadzenie	473
37.2.2	Radialne równanie Schrödingera	475
37.2.3	Pełna funkcja falowa	478
37.2.4	Kwantowanie energii	479
37.2.5	Rozwinięcie potencjału w otoczeniu $r_{min} = a$	481
37.2.6	Dyskusja przybliżonego wyrażenia dla E_{nl}	482
37.2.7	Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym	483
38	Atom wodoropodobny	486
38.1	Model Bohra – przypomnienie	486
38.1.1	Postulaty Bohra	486
38.1.2	Obliczenia E_n i r_n	487
38.2	Funkcje radialne	488
38.2.1	Ogólne sformułowanie	488
38.2.2	Funkcje radialne i wielomiany Laguerre'a	489
38.3	Pęd radialny w atomie wodoropodobnym	491
38.3.1	Uwagi wstępne	491
38.3.2	Pęd radialny	491
38.3.3	Równania ruchu dla wielkości radialnych	492
38.4	Obliczanie średnich $\langle r^k \rangle_{nl}$	493
38.4.1	Wprowadzenie	493

38.4.2	Kilką przypadków szczególnych	494
38.5	Wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich $\langle r^k \rangle_{nl}$	495
38.5.1	Zastosowanie twierdzenia o wiriale	496
38.5.2	Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych	496
38.5.3	Pomocnicze wartości oczekiwane	497
38.5.4	Ostatni etap obliczeń	498
38.5.5	Zastosowania relacji rekurencyjnej Kramersa	499
39	Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym	501
39.1	Przypomnienie fizyki klasycznej	501
39.1.1	Równania Lagrange'a	501
39.1.2	Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu	502
39.1.3	Formalizm kanoniczny (hamiltonowski)	504
39.1.4	Krótką uwagę o cechowaniu	504
39.1.5	Hamiltonian cząstki klasycznej	505
39.2	Niezmienniczość ze względu na cechowanie	506
39.2.1	Niezmienniczość równania Schrödingera	506
39.2.2	Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa	510
39.3	Cechowanie i mechanika kwantowa	511
39.3.1	Uwagi wstępne	511
39.3.2	Transformacja wektora stanu	512
39.3.3	Ewolucja wektora stanu	514
40	Spin 1/2	516
40.1	Własności momentu pędu – spinu 1/2	516
40.1.1	Sformułowanie abstrakcyjne	516
40.1.2	Spin 1/2 w dowolnym kierunku	517
40.2	Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie s	522
40.2.1	Wektory stanu – spinory	522
40.3	Przykłady operatorów dla $s = \frac{1}{2}$	523
40.4	Spin 1/2 w polu magnetycznym	525
40.4.1	Wprowadzenie	525
40.4.2	Pole statyczne i pole zmienne w czasie	526
40.4.3	Równanie Schrödingera	528
40.4.4	Pole statyczne. Precesja Larmora	531
40.4.5	Oscylacje Rabiego	533
40.4.6	Widmo Mollowa	535
40.5	Pewne własności macierzy Pauliego	537
41	Dodawanie momentów pędu	540
41.1	Dodawanie całkowitego i połówkowego momentu pędu	540
41.2	Złożenie orbitalnego momentu pędu i spinu 1/2	542
41.2.1	Przejście do bazy sprzężonej	542
41.2.2	Obliczenia współczynników CG	543
41.2.3	Stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej	551
41.3	Przykład zastosowania: $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$	552
41.3.1	Stany bazy niesprzężonej via stany sprzężone	554
41.3.2	Unitarność współczynników Clebscha–Gordana	554
41.3.3	Przykład zastosowania	555
42	Stacjonarny rachunek zaburzeń	559
42.1	Komentarze do ogólnej teorii	559
42.1.1	Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego	560

42.1.2 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego	565
42.2 Struktura subtelna w atomie wodoropodobnym	567
42.2.1 Hamiltonian i jego dyskusja	567
42.2.2 Poprawka do energii kinetycznej	570
42.2.3 Oddziaływanie spin-orbita	575
42.2.4 Struktura subtelna	581
43 Zaburzenia zależne od czasu	585
43.1 Rachunek zaburzeń zależny od czasu	585
43.1.1 Omówienie problemu	585
43.1.2 Przybliżona ewolucja wektora stanu	586
43.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia	586
43.2 Atom wodoru w zmiennym polu elektrycznym	588
43.2.1 Wprowadzenie	588
43.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia – obliczenia	589
43.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia $ 1, 0, 0\rangle \rightarrow 2, l, m\rangle$	593
43.2.4 Stosowalność rachunku zaburzeń	593
43.3 Przybliżenie sekularne	594
43.3.1 Uwagi wstępne	594
43.3.2 Stany istotne w okolicach rezonansu	595
43.3.3 Zaniedbanie stanów nierezonansowych	596
43.3.4 Zaniedbanie składników szybko oscylujących	597
43.3.5 Rozwiązywanie równań	599
44 Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną	602
III ZAGADNIENIA DODATKOWE	603
45 Oscylator harmoniczny w reprezentacji energetycznej	604
45.1 Wprowadzenie	604
45.2 Operatory anihilacji i kreacji – ogólna teoria	605
45.3 Operatory anihilacji i kreacji – podsumowanie	610
45.4 Zastosowanie do oscylatora harmonicznego	612
45.4.1 Operatory anihilacji i kreacji dla oscylatora harmonicznego	612
45.4.2 Hamiltonian oscylatora	613
45.4.3 Konstrukcja stanu próżni	614
45.4.4 Konstrukcja stanów $\langle x n \rangle$	614
45.4.5 Przykłady innych zastosowań	616
46 Obroty i moment pędu	618
46.1 Wprowadzenie	618
46.2 Podstawowe własności obrotów w \mathbb{R}^3	619
46.2.1 Obrót wektora	619
46.2.2 Obroty infinitezymalne	621
46.2.3 Własności obrotów	621
46.3 Operatory obrotów w przestrzeni stanów (bez spinu)	622
46.3.1 Definicja operatora obrotu	622
46.3.2 Własności operatora obrotu	623
46.3.3 Transformacja obserwabli	624
46.4 Obroty i momentu pędu	625
46.4.1 Obrót infinitezymalny	625
46.4.2 Operator skończonego obrotu i moment pędu	627

46.4.3	Transformacje obserwabli	627
46.5	Relacje komutacyjne	628
46.5.1	Całkowy moment pędu	631
47	Metoda wariacyjna	632
47.1	Metoda wariacyjna	632
47.1.1	Uwagi wstępne	632
47.1.2	Twierdzenie pomocnicze	632
47.1.3	Funkcjonał $E(\phi)$ szacuje energię od góry	634
47.1.4	Procedura obliczeń metodą wariacyjną	636
47.2	Przykład: energia stanu podstawowego atomu helopodobnego	637
47.2.1	Omówienie problemu	637
47.2.2	Wybór funkcji próbnej. Konstrukcja funkcjonału $E(\phi)$	638
47.2.3	Dyskusja wyników	644
47.2.4	Pierwszy rząd rachunku zaburzeń	645
48	Operator gęstości	647
48.1	Przypomnienie	647
48.2	Formalny operator gęstości	648
48.2.1	Wprowadzenie	648
48.2.2	Własności operatora gęstości	650
48.2.3	Dalsze własności operatora gęstości	652
48.2.4	Interpretacja liczb w_k	654
48.3	Stany czyste i mieszane	654
48.3.1	Stany czyste i mieszane – dyskusja jakościowa	655
48.3.2	Własności stanów czystych i mieszanych	657
48.3.3	Wartości oczekiwane obserwabli	658
48.4	Równanie ruchu	660
49	Zasada nieoznaczoności energia–czas	662
49.1	Co nas interesuje?	662
49.2	Twierdzenie pomocnicze	663
49.3	Obliczenia pochodnej $D(t)$	664
49.4	Oszacowania	665
49.5	Dyskusja	666
IV	ZADANIA	668
50	Zadania	669
50.1	Operatory i ich własności	669
50.2	Formalizm mechaniki kwantowej	675
50.3	Problemy jednowymiarowe	678
50.4	Oscylator harmoniczny	683
50.5	Moment pędu itp.	686
50.6	Atom wodoropodobny	693
50.7	Ruch w polach elektromagnetycznych	697
50.8	Spin 1/2	698
50.9	Stacjonarny rachunek zaburzeń. Metoda wariacyjna	699
50.10	Rachunek zaburzeń z czasem	705
50.11	Inne	707

V DODATKI MATEMATYCZNE	714
A Wielomiany Hermite'a i ich własności	715
A.1 Definicje	715
A.2 Relacje rekurencyjne i równanie różniczkowe Hermite'a	716
A.3 Całki z wielomianami Hermite'a	718
A.3.1 Inny sposób obliczania całek	721
A.4 Inne określenie wielomianów Hermite'a	722
B Konfluentna funkcja hipergeometryczna	724
C Harmoniki sferyczne	727
C.1 Wprowadzenie	727
C.1.1 Całka normalizacyjna $I_p(n)$	728
C.2 Wyprowadzenie postaci $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ dla $m < l$	729
C.2.1 Zastosowanie operatora obniżającego	729
C.2.2 Operator $(L_-/\hbar)^k$ w reprezentacji położeniowej	730
C.2.3 Harmoniki $Y_{lm}(\theta, \varphi)$	732
C.3 Jawne obliczenia pewnych harmonik sferycznych	733
C.4 Inny sposób konstrukcji	735
C.5 Harmoniki i ich sprzężenia zespolone	737
C.6 Relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych	738
D Wielomiany Legendre'a, itp.	744
D.1 Wielomiany Legendre'a	744
D.2 Stowarzyszone funkcje Legendre'a	746
D.3 Harmoniki sferyczne	748
D.3.1 Związek ze stowarzyszonymi funkcjami Legendre'a	748
D.3.2 Parzystość harmonik sferycznych	748
D.3.3 Harmoniki sferyczne to funkcje własne \vec{L}^2 i L_z	749
E Uwagi o wielomianach Laguerre'a	750
E.1 Podstawy – definicje	750
E.2 Całki z wielomianami Laguerre'a	751
Bibliografia	757
Skorowidz	758

Od autora

Mechanika kwantowa jest w moim przekonaniu najtrudniejszym i chyba najważniejszym przedmiotem wykładowanym w trakcie uniwersyteckich studiów fizyki. Jej trudność wynika z wielu powodów.

Po pierwsze, mechanika kwantowa wymaga odrzucenia wielu nawyków i intuicyjnych przyzwyczajeń typowych dla fizyki klasycznej i życia codziennego. Na przykład, doskonale znane i zrozumiałe pojęcie toru ruchu ciała materialnego, jest zupełnie nie adekwatne, by nie rzec fałszywe, w obszarze mikroświata opisywanego za pomocą mechaniki kwantowej. Studując ten przedmiot trzeba włożyć wiele trudu, aby porzucić argumenty i sposób myślenia właściwy dla makroświata w którym żyjemy.

Po drugie, przewidywania mechaniki kwantowej są, z natury rzeczy, statystyczne. Nie możemy przewidzieć jak będzie przebiegać dane zjawisko, czy efekt fizyczny. Jedyne co możemy powiedzieć to to, że z takim lub innym prawdopodobieństwem zdarzy się taki czy inny wynik eksperymentu.

Po trzecie, formalizm matematyczny mechaniki kwantowej jest zasadniczo inny. Mówiąc w sporym uproszczeniu, fizyka klasyczna bazuje przede wszystkim na równaniach różniczkowych. Tak jest w mechanice klasycznej, elektrodynamice i termodynamice. Natomiast mechanika kwantowa "żyje" w przestrzeniach Hilberta – przestrzeniach wektorowych z iloczynem skalarnym. Konkretne zastosowania prowadzą do trudnego pojęcia reprezentacji. Najpopularniejsza z nich – położeniowa – daje równanie Schrödingera, które jest już równaniem różniczkowym. Pozwala to używać narzędzi analizy matematycznej, takich samych jak w fizyce klasycznej. Nie jest moim celem ścisłe omówienie aparatu matematycznego mechaniki kwantowej. Jedynym, jak mi się wydaje, bezdiskusyjnym faktem jest to, że matematyka mechaniki kwantowej sprawia wiele trudności studentowi, który dopiero zapoznaje się z przedmiotem.

Kolejnym powodem, dla którego studiowanie mechaniki kwantowej jest trudne, są podręczniki. Zdanie powyższe może, na pierwszy rzut oka, wydać się dziwaczne. Przecież podręczniki mają służyć studentowi jako pomoc i drogowskaz w studiowaniu. Istnieje wiele podręczników lepszych i gorszych, różniących się, czasem zasadniczo, objętością materiału. Zazwyczaj treści zawarte w książce są znacznie szersze niż materiał podstawowego wykładu mechaniki kwantowej. Utrudnia to studiującemu selekcję i rozróżnienie,

co jest naprawdę ważne i zgodne z programem wykładów. Co więcej, w wielu podręcznikach długie i złożone przekształcenia matematyczne są potraktowane skrótnie, albo też sformułowane w postaci zadań (zwykle bez odpowiedzi). W związku z tym, student "ginie" w gąszczu czysto matematycznych wyprowadzeń i przestaje koncentrować się na fizyce usiłując uzupełnić brakujące kroki matematyczne. Chlubnym wyjątkiem jest tu monumentalne, liczące ponad 1000 stron, dzieło Cohen-Tannoudjiego, Diu i Laloë [7]. Niestety książka ta jest trudno dostępna i to tylko w wersji anglojęzycznej. Podręcznikiowi temu zawdzięczam bardzo wiele. Niniejszy skrypt powstał pod wielkim wpływem Cohen-Tannoudjiego. W wielu miejscach powinieneś zatrzymać się i przemyśleć, co oznacza i co oznacza, a co oznacza. Nie uczyłem tego, aby nie zakłocać studiów osoby początkującej. Tym nie mniej pragnę wyrazić swoje uznanie i podziękowania autorom pracy o niezwykłych walorach pedagogicznych, zawierającej (w porównaniu z innymi książkami) ogromną liczbę przykładów i pięknych dyskusji fizycznych.

Powyższe uwagi (przynajmniej częściowo) wyjaśniają motywy jakie mi przyświecały w trakcie przygotowywania tego skryptu. Prace nad nim rozpoczęłem tuż pod koniec XX-ego wieku. Kontynuuję je do dziś, ciągle uzupełniając go i poprawiając usterki. Mam zamiar dalej pracować, więc "rzecz rośnie".

Pozostaje pytanie, na ile mój skrypt pozwoli ominąć trudności opisane na początku. Zawsze będę wdzięczny czytelnikom za wszelkie uwagi. Rzeczą ludzką jest się mylić, więc na pewno nie udało mi się uniknąć błędów drukarskich, czy językowych. Mam natomiast nadzieję, że nie ma tu żadnych poważnych błędów merytorycznych. Proszę o uwagi i komentarze (zawsze można coś poprawić) na mój email: fizsk@univ.gda.pl.

Pragnę gorąco podziękować pani dr Annie Przysiężnej, która przed obroną swej (zresztą świetnej) rozprawy doktorskiej, zwróciła mi uwagę na szereg niedociągnięć. Pani Anno, dziękuję.

Stanisław Kryszewski

* * * * *

Część I

CZEŚĆ GŁÓWNA WYKŁADU

Rozdział 1

Cząstki i fale

Celem tego rozdziału jest omówienie i wprowadzenie pewnych zasadniczych idei mechaniki kwantowej. Trzeba jednak wyraźnie podkreślić, że omawiane tu zagadnienia są przedstawione w sposób, który nie jest ani kompletny, ani też ścisły. Posługiwać się będziemy rozumowaniem intuicyjnym i, by tak rzec, zdrowo-rozsądkowym. Jak się okaże, uzyskane wnioski będą sprzeczne z typowymi intuicjami wynikającymi z fizyki klasycznej i z doświadczeniami dnia codziennego. Co więcej, wskażemy na pewne trudności interpretacyjne, które wymuszają odstępstwie od idei typowo klasycznych. Należy tu nadmienić, że mechanika kwantowa ciągle budzi kontrowersje interpretacyjne. Nadal trwają dyskusje jak należy ją rozumieć. Będziemy się starać ominąć różne trudności interpretacyjne. Skoncentrujemy się na zagadnieniach, które jak się wydaje, są ogólnie przyjęte i raczej mało kontrowersyjne. Mechanika kwantowa "działa" wspaniale, w tym sensie, że jej przewidywania teoretyczne są zgodne z rezultatami doświadczalnymi z najzupełniej fenomenalną dokładnością.

Nie będziemy tu omawiać historii powstawania i rozwoju mechaniki kwantowej. Kwestie natury historycznej są szeroko omawiane w literaturze. Zainteresowanego czytelnika odsyłamy więc, na przykład, do znakomitej *"Historii fizyki"* autorstwa profesora Andrzeja K. Wróblewskiego [17], a także do innych dość elementarnych podręczników [1, 8]. Ponadto godne polecenia są książki profesora Białkowskiego [3, 4, 5] opisujące rozwój i osiągnięcia fizyki współczesnej.

Nie będziemy także dyskutować problemów natury filozoficznej. Mechanika kwantowa jest diametralnie inna niż dobrze zrozumiała fizyka klasyczna. Burzy ona wiele z prostych i intuicyjnie oczywistych koncepcji fizyki klasycznej. Dlatego jest trudna i wymagająca pogłębionych studiów. Co więcej, rodzi cały szereg pytań i problemów interpretacyjnych. Autor niniejszych wykładów nie czuje się dostatecznie kompetentny, aby wskazywać prace filozoficzne dotyczące mechaniki kwantowej i związanej z nią problematyki ontologicznej czy też epistemologicznej. Jedynym wyjątkiem jest, zawierające ogromną bibliografię, monumentalne dzieło brytyjskiego fizyka Rogera Penrose'a [14]. Książka ta zawiera przegląd praktycznie całej współczesnej fizyki, jej podstaw matematycznych i problemów filozoficznych wynikających z takich czy innych trudności interpretacyjnych.

1.1 Fale elektromagnetyczne i fotony

Pewne, i jak się wydaje fundamentalne, koncepcje mechaniki kwantowej omówimy na przykładzie światła. Kluczowe doświadczenia ze światłem są dobrze znane i łatwe do wyobrażenia, są więc dobrym punktem wyjścia do dyskusji podstawowych idei. Zanim do niej przejdziemy, w wielkim skrócie przedstawimy rozwój poglądów dotyczących natury światła. Warto tu polecić książkę Hakena [11], w której szeroko przedstawiono zagadnienia potraktowane tutaj "telegraficznie".

Newton (XVII-XVIII w.) uważały światło za strumień korpuskuł. Jego autorytet sprawił, że falowe podejście Huygensa było mało popularne. Dopiero na początku XIX w. przełomowe doświadczenia Younga i Fresnella dotyczące interferencji i dyfrakcji spowodowały definitive odrzucenie idei Newtona i przyjęcie opisu falowego. Elektrodynamika Maxwella (druga połowa XIX wieku) pozwalała na wyprowadzenie równania falowego ugruntowała koncepcje falowe. Doświadczenia Hertza z falami elektromagnetycznymi w zasadzie zakończyły fundamentalne badania światła – fali elektromagnetycznej.

Kłopoty zaczęły się pod koniec XIX wieku, gdy próbowało teoretycznie wyprowadzić tzw. widmo promieniowania ciała doskonale czarnego. Różnorodne próby (w ramach fizyki, czy też raczej elektrodynamiki klasycznej) prowadziły do ewidentnych sprzeczności. Szereg prób zakończyło się fiaskiem. Dopiero Planckowi w 1900 roku udało się pokonać wszelkie trudności. Okazało się konieczne wprowadzenie koncepcji kwantu światła – fotonu. Dzięki tej najzupełniej rewolucyjnej koncepcji Planckowi udało się wyprowadzić formułę zgodną ze ówcześnie znanymi wynikami eksperymentalnymi. Następnie Einstein w 1905 roku posłużył się koncepcją fotonu – korpuskuły światła, co pozwoliło mu wyjaśnić właściwości zjawiska fotoelektrycznego. Kolejnym potwierdzeniem istnienia fotonów był efekt Comptona (1924).

Podsumowując ten skrótowy przegląd, stwierdzamy, że mamy do czynienia z dualizmem korpuskularno-falowym. Oznacza to, że światło w pewnych sytuacjach zachowuje się jak fala elektromagnetyczna o częstotliwości ω i wektorze falowym \vec{k} . Natomiast w innych sytuacjach (np. w oddziaływaniach z materią), światło zachowuje się jak strumień (wiązka, itp.) cząstek – fotonów przy czym fali elektromagnetycznej o częstotliwości $\nu = \omega/2\pi$ i długości $\lambda = c/\nu$ odpowiadają fotony o energii i pędzie wynoszących

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

Powyzsze relacje nazywane są postulatami de Broglie'a (wrócimy do nich w następnym rozdziale). Występuje w nich stała Plancka

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

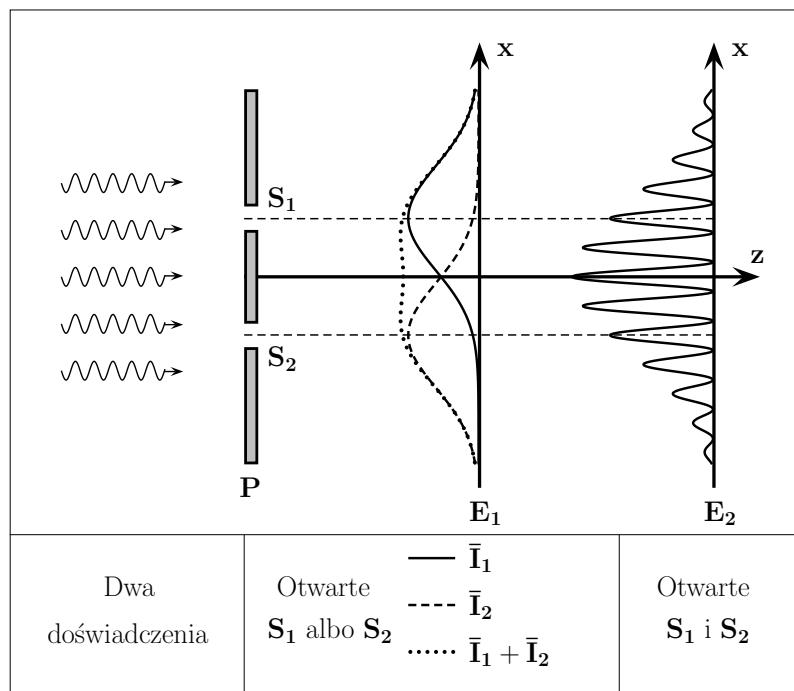
W dalszej części wykładu mówiąc "stała Plancka" praktycznie zawsze będziemy mieć na myśli \hbar , a nie samo h , bo tak jest znacznie wygodniej.

1.2 Analiza doświadczenia interferencyjnego Young'a

Motto¹ : "W gruncie rzeczy nie potrafimy całkowicie wyjaśnić tajemniczego charakteru tego zjawiska [interferencji światła lub cząstek materialnych (SK)], to znaczy nie umiemy "wy tłumaczyć", dlaczego przebiega w taki, a nie inny sposób, możemy natomiast "opowiedzieć", w jaki sposób ono przebiega, a mówiąc o tym, opowiemy równocześnie o podstawowych osobliwościach mechaniki kwantowej w ogóle."

Richard P. Feynman

Rozważymy tu dwa doświadczenia związane z ugięciem i interferencją światła na przesłonie z dwiema szczelinami. Drugie z nich to skądinąd znane interferencyjne doświadczenie Young'a. Doświadczenia, o których będziemy mówić są przedstawione schematycznie na rysunku (1.1). Celem naszej analizy jest pokazanie, że korpuskularne i falowe aspekty natury światła są niezbędne do pełnej interpretacji zjawiska interferencji światła na dwóch szczelinach. W omawianych tu doświadczeniach światło pochodzi z pewnego źródła znaj-



Rys. 1.1: Schemat dwóch doświadczeń dyfrakcyjno-interferencyjnych na dwóch wąskich szczelinach.

dującego się daleko w lewo (nie jest tu istotne co jest źródłem, a o koniecznych właściwościach fali padającej powiemy nieco dalej). Przyjmiemy, że praktycznie równoległa wiązka rozchodzi się wzdłuż osi z i pada z lewej na przesłonę P , w której znajdują się dwie szczeliny S_1 i S_2 . Po przejściu przez nie, światło pada na ekran (E_1 w pierwszym, E_2 w drugim doświadczeniu). W obu doświadczeniach ekrany znajdują się w tej samej odległości od

¹Piękną dyskusję interferencji elektronów znajdziemy w podręczniku Feynmana [10] (t. I, cz. 2, rozdz. 37, str. 173).

przesłony. Nie da się jednak przedstawić przejrzyście na jednym rysunku. Na ekranach są gęsto rozmieszczone detektory, które zliczają padające fotony (mierzą natężenie światła). Zliczenia fotonów mogą być, w razie potrzeby, sumowane (podobny rezultat da klisza fotograficzna – duże zaczernienie oznacza rejestrację światła o dużym natężeniu). Obie metody dają więc informację (w funkcji x – odległości od osi z) o powstałym na ekranie obrazie. Wyniki takich doświadczeń (tj. zależności natężeń od x) ilustrują wykresy "nad" ekranami E_1 i E_2 .

1.2.1 Eksperyment pierwszy – jedna szczelina otwarta

Jedna ze szczelin (najpierw S_2) jest zasłonięta, czyli światło przechodzi przez szczelinę S_1 i ulega na niej ugięciu (dyfrakcji), a następnie pada na ekran E_1 . W rezultacie, uśrednione po czasie natężenie \bar{I}_1 światła na ekranie E_1 przedstawia linia ciągła. Następnie, w drugiej części eksperymentu, zakrywamy szczelinę S_1 i pozwalamy światłu przechodzić przez szczelinę S_2 . Linia przerywana \bar{I}_2 odpowiada uśrednionemu natężeniu mierzonemu w tej sytuacji. Linia kropkowana przedstawia sumę natężeń $\bar{I}_1 + \bar{I}_2$ zmierzonych w czasie obu części eksperymentu. Opiszmy ten eksperyment nieco dokładniej.

Fala ugięta na szczelinie S_i i padająca na ekran E_1 w pewnym punkcie odległym o x od osi z ma przybliżoną postać formalną

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

Amplituda A_i jest zależna od x , bo energia fali kulistej maleje wraz z kwadratem odległości od źródła (w tym wypadku szczeliny). Przybliżenie polega na tym, że w zasadzie w argumentie cosinusa powinno być $\vec{k} \cdot \vec{r}$, bowiem fala ugięta rozprzestrzenia się w kierunku innym niż oś z . Jeśli jednak odległość pomiędzy przesłoną a ekranem jest znacznie większa od szerokości szczelin, które z kolei są sporo szersze niż długość fali padającej, to zastosowane przybliżenie wydaje się być uzasadnione. Będziemy je stosować także w dalszej części niniejszych rozważań. Faza ϕ_i zależy od długości drogi optycznej od szczeliny S_i do danego punktu na ekranie, a więc także zależy od współrzędnej x . Natężenie takiej fali, mierzone przez detektory (lub kliszę) na ekranie wynosi

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

gdzie współczynnik α zależy od wyboru układu jednostek (a więc nie ma znaczenia w naszych rozważaniach). Uśredniając po okresie drgań fali uzyskamy

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

bowiem \cos^2 uśrednia się (co jest łatwo zrozumiałe²) do 1/2. Wykresy na rysunku (1.1) ("nad" ekranem E_1) przedstawiają właśnie takie natężenia \bar{I}_1 oraz \bar{I}_2 (odpowiednio linia ciągła i linia przerywana), a także ich sumę (linia kropkowana), która jest złożeniem wyników dwóch części eksperymentu.

²Można to zrozumieć prosto i intuicyjnie. \cos^2 oscyluje pomiędzy zerem a jedynką. Zatem średnio równa się 1/2.

1.2.2 Eksperyment drugi – obie szczeliny otwarte

Teraz odsłaniamy jednocześnie obie szczeliny i usuwamy ekran E_1 . Światło przechodzi w kierunku ekranu E_2 , na którym rejestrujemy charakterystyczne prążki interferencyjne. Natężenie światła na ekranie ma intensywne maksima (interferencja konstruktywna, gdy różnica dróg optycznych od szczelin S_1 i S_2 do danego punktu na ekranie jest całkowitą wielokrotnością długości fali λ) oraz minima (interferencja destruktywna, gdy różnica dróg optycznych jest nieparzystą wielokrotnością $\lambda/2$).

W tym przypadku, na detektor w danym punkcie ekranu E_2 padają dwie fale pochodzące z dwóch szczelin (opisane formułą taką jak w (1.3)). Wobec tego detektor rejestruje natężenie (chwilowe)

$$\begin{aligned} I &= \alpha (f_1 + f_2)^2 \\ &= \alpha [A_1 \cos(\omega t - kz + \phi_1) + A_2 \cos(\omega t - kz + \phi_2)]^2 \\ &= \alpha A_1^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_1) + \alpha A_2^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_2) \\ &\quad + 2\alpha A_1 A_2 \cos(\omega t - kz + \phi_1) \cos(\omega t - kz + \phi_2). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Z tożsamości trygonometrycznej $2 \cos \beta \cos \gamma = \cos(\beta + \gamma) + \cos(\beta - \gamma)$, wynika, że ostatni składnik można zapisać inaczej. Zatem z powyższego mamy

$$\begin{aligned} I &= \alpha A_1^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_1) + \alpha A_2^2 \cos^2(\omega t - kz + \phi_2) \\ &\quad + \alpha A_1 A_2 \cos(2\omega t - 2kz + \phi_1 + \phi_2) + \alpha A_1 A_2 \cos(\phi_1 - \phi_2). \end{aligned} \quad (1.7)$$

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

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

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

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

Aby uprościć nasze rozważania przyjmijmy, że $A_1 = A_2$, a co za tym idzie $\bar{I}_1 = \bar{I}_2$ (patrz (1.5)), wówczas z (1.9) mamy

$$\bar{I} = 2\bar{I}_1 + 2\bar{I}_1 \cos(\phi_1 - \phi_2). \quad (1.10)$$

Oznacza to, że natężenie \bar{I} światła rejestrowanego na ekranie E_2 zmienia się od $\bar{I}_{min} = 0$ do $\bar{I}_{max} = 4\bar{I}_1$, bowiem \cos przyjmuje wartości z przedziału $(-1, 1)$. Natężenie \bar{I} nie jest więc prostą sumą natężeń światła biegnącego od każdej ze szczelin. Zauważmy ponadto, że zależność amplitud od x sprawia, że obraz interferencyjny jest także scharakteryzowany pewną obwiednią, która opisuje zanik obrazu, gdy odchylenie $|x|$ od środka ekranu staje się duże.

Różnica faz $\delta = (\phi_1 - \phi_2)$ występująca we wzorze (1.9) lub (1.10) może być w zasadzie dowolna i zależy od różnicy dróg optycznych od szczelin S_1 i S_2 do danego punktu na ekranie. Światło spójne (koherentne) charakteryzuje się dobrze określonymi i niezmiennymi w czasie różnicami fazowymi. W świetle niespójnym (niekoherentnym) różnice faz szybko i chaotycznie fluktuują w czasie. Gdybyśmy więc przeprowadzali doświadczenie interferencyjne z falą niespójną, wówczas różnice faz szybko zmieniały by się i $\cos \delta$ byłby uśredniony do zera³. Na ekranie E_2 zaobserwowałibyśmy ten sam efekt, co przy zsumowaniu rezultatów doświadczenia pierwszego (linia kropkowana na ekranie E_1). Warunkiem otrzymania prążków interferencyjnych jest więc spójność wiązki padającej. Na ekranie E_2 obserwujemy prążki tylko wtedy, gdy światło przechodzące przez szczeliny S_1 i S_2 jest koherentne.

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

$$x = \begin{cases} \frac{n\lambda L}{d}, & \text{maksima} \\ \left(\frac{1}{2} + n\right) \frac{\lambda L}{d}, & \text{minima,} \end{cases} \quad (1.11)$$

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

1.2.3 Dyskusja opisu korpuskularnego

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

Fala padająca na przeslonę ulega ugięciu na szczelinach w przeslonie. Możemy uznać, że ugięcie takie da się wyjaśnić zderzeniami fotonów z brzegami szczelin. Bardziej dokładna analiza pokazałaby, że nie jest to argument całkiem wystarczający, choć intuicyjnie sensowny. Aby więc nie komplikować sytuacji, pozostańmy przy tym niezbyt ścisłym wyjaśnieniu. Zliczenia fotonów odbywające się na ekranach mogą polegać na badaniu stopnia zaczernienia kliszy fotograficznej. Można także stosować fotopowielacze, które komputerowo zliczają poszczególne fotony (i w razie potrzeby sumują takie zliczenia). A więc i to co dzieje się w konkretnym punkcie "na ekranie" możemy dość łatwo zrozumieć w ramach

³Spójność (koherentna) jest właśnie tą właściwością światła padającego na przeslonę, która jest konieczna do za obserwowania zjawiska interferencji

korpuskularnej interpretacji zjawiska. Trudności pojawiają się, gdy chcemy zrozumieć charakter całego obrazu zarejestrowanego na ekranie. Powinniśmy zdać sobie sprawę, że już tutaj pojawia się pierwszy znak zapytania nad słusznością naszych intuicji polegających na zastosowaniu klasycznego rozumienia ruchu cząstek.

Doświadczenie pierwsze (z otwartą jedną szczerbiną) nie nastręcza specjalnych trudności interpretacyjnych. Fotony padające na otwartą szczerbinę uginają swój tor lotu (ulegają niej dyfrakcji). W rezultacie obserwujemy krzywą natężenia z maksimum naprzeciwko szczerbinie otwartej. Rzeczywiście nie widać tu specjalnych kłopotów z interpretacją.

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

Gdy otwarte są obie szczerbiny, a czas rejestracji jest krótki (tylko kilka fotonów zdążyło dolecieć do ekranu) obserwujemy dobrze zlokalizowane punkty, w których kolejne fotony uderzają w ekran. Rozkład tych punktów jest losowy, w tym sensie, że przy powtarzaniu doświadczenia, punkty te są rozłożone za każdym razem w inny sposób. A zatem, w krótkim czasie, widzimy na ekranie pojedyncze punkty. Sugeruje to, że potrzebna jest interpretacja korpuskularna, która na dodatek powinna mieć charakter probabilistyczny. Rozumiemy przez to, że potrzebny jest jakiś sposób obliczania prawdopodobieństwa tego, gdzie padnie foton. Jednocześnie powinniśmy także zdać sobie sprawę, że już tutaj pojawia się pierwszy znak zapytania nad słusznością naszych intuicji polegających na zastosowaniu klasycznego rozumienia ruchu cząstek.

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

Otrzymaliśmy więc dwa wnioski. Przy małej liczbie fotonów (krótki czas rejestracji) wydaje się, że potrzebujemy opisu korpuskularnego, a na dodatek mającego charakter probabilistyczny, bo identyczne fotony ulegają ugięciu w przypadkowy (losowy) sposób. Natomiast przy dużej liczbie fotonów (długi czas) właściwy jest opis falowy. Stwierdzenia

te są nie do pogodzenia. Co bowiem trzeba wybrać, gdy liczba fotonów (i czas rejestracji) są średnie, ani małe ani duże?

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

Zwrócićmy uwagę na jeszcze jedną trudność. Intuicja (klasyczna) podpowiada, że foton, lecąc od źródła ku przesłonie, przelatuje następnie albo przez szczelinę S_1 , albo przez S_2 . Uginą się na niej i potem trafia w ekran w pewnym punkcie x . Jeżeli foton przeleciał przez jedną szczelinę, to co za różnica czy druga jest zasłonięta, czy otwarta. Natrafiamy więc na jeszcze jeden trudny aspekt. Wyniki doświadczeń przy jednej szczelinie zasłoniętej i przy obu otwartych są przecież zasadniczo różne. Wskazuje to, że określenie przez którą szczelinę przeleciał foton, niszczy obraz interferencyjny. Doświadczenie potwierdza, że rzeczywiście tak jest.

1.3 Dualizm korpuskularno–falowy

1.3.1 Podsumowanie omawianych doświadczeń

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

Podsumowując, możemy stwierdzić, że dyskusja zjawiska interferencji prowadzi do tajemniczych, i dziwnych wniosków. Na zakończenie podkreślmy raz jeszcze, że nasze rozważania dotyczące interferencji światła (fotonów) mogą równie dobrze dotyczyć dowolnych cząstek materialnych, jak np. elektrony czy protony. Co więcej, dzisiejsza technika doświadczalna

pozwala przeprowadzać eksperymenty interferencyjne, w których uczestniczą atomy. Odpowiednio przygotowane atomy tworzą tzw. kondensat Bose-Einstaina, w którym bada się różnorodne zjawiska. Zagadnienia te, ze względu na falowy charakter materii, nazywane bywają optyką atomową.

1.3.2 Potrzeba innego opisu

W świetle powyższej dyskusji widzimy, że pełny opis (wszystkich wspomnianych aspektów) zjawiska interferencji nie jest możliwy, jeśli rozumując na gruncie zasad fizyki klasycznej bierzemy pod uwagę tylko opis falowy. Opis czysto korpuskularny także jawi się jako niepełny (co z przewidywaniami dotyczącymi rozkładu natężeń na ekranie), gdy mówimy o prawdopodobieństwie trafienia fotonu w ten, a nie inny obszar ekranu. Co więcej, należy sądzić, że bazując wyłącznie na koncepcjach fizyki klasycznej nie da się pogodzić obu spojrzeń. Pokażemy, że tak być nie musi, choć automatycznie okaże się konieczna bardzo krytyczna analiza koncepcji i intuicyjnych pojęć obecnych w dobrze znanej fizyce klasycznej. Wiele swojskich i dobrze ugruntowanych intuicji klasycznych trzeba odrzucić, aby poprawnie i spójnie opisać zjawiska mikroświata. Omówimy teraz wskazane wyżej trudności i pozorne paradoksy, choć być może w nieco innej kolejności. Doprowadzi nas to do nowych idei leżących u podstaw mechaniki kwantowej.

Po pierwsze zauważmy, że określenie przez którą szczelinę przelatuje foton wymaga jakiegoś dodatkowego mechanizmu detekcji. Wiemy zaś, że za taką informację "płacimy" zanikiem obrazu interferencyjnego (por. rysunek 1.1, ekran E_1). Można się więc spodziewać, że dodatkowy pomiar (które "leci" foton) zakłóca przebieg zjawiska. Wróćmy do tego problemu [rozdz. 28], posługując się narzędziem jakim jest zasada nieoznaczoności. W tej chwili formułujemy następujący wniosek.

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

Po drugie, intuicyjnie czujemy, że foton przechodzi przez którąś ze szczelin (nie dzieli się na subcząstki), jednak zachowuje się zupełnie inaczej w zależności od tego, czy druga szczelina jest otwarta, czy nie. Odrzucamy przy tym dziwaczne hipotezy dotyczące podziału fotonu, czy też jego "krążenia" przez szczeliny.

Wniosek : Intuicyjna koncepcja fotonu jako cząstki, która przelatuje przez określoną szczelinę jest myląca. W konsekwencji pojęcie trajektorii cząstki należy postawić pod znakiem zapytania. Trzeba je albo w zasadniczy sposób zrewidować, albo wręcz całkowicie odrzucić.

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

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

Analogiczne wnioski otrzymamy analizując całkiem inne eksperymenty u podstaw których leży zjawisko interferencji. Przykładami mogą być dyfrakcja elektronów na kryształach, rozpraszanie neutronów na jądrach (oddziaływanie silne) atomów tworzących ciała o najróżniejszych strukturach. Wszystkie powyższe uwagi prowadzą do wniosku, że konieczne jest znalezienie opisu omawianego zjawiska, które doprowadzi do zrozumienia zachowania pojedynczych cząstek, a w granicy wielkiej liczby ich pozwoli odtworzyć znany opis klasyczny.

1.3.3 Dualizm korpuskularno–falowy

Aspekty falowe i korpuskularne są nierożłączne – oba są potrzebne do pełnego opisu zjawiska interferencji. Rzecz w tym, czy patrzymy makroskopowo – bardzo wiele cząstek, czy też mikroskopowo – mało cząstek (lub wręcz tylko pojedyncze). Światło, a także inne cząstki – składniki mikroświata, zachowują się jak fala i jak faktyczne cząstki materialne. Podejście falowe umożliwia obliczanie prawdopodobieństw tego, co stanie się z cząstką w danej sytuacji fizycznej. Aby to stwierdzenie wyjaśnić, znów powracamy do światła i fotonów.

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

Powyższe rozważania dotyczące fotonu są zdecydowanie nieścisłe, pozwalają jednak wnioskować, że jedna z głównych idei mechaniki kwantowej polegać powinna na tym, aby cząstce przypisać pewną funkcję $\psi(\vec{r}, t)$ która nosi cechy fali. Ta funkcja falowa powinna mieć charakter amplitudy prawdopodobieństwa⁴ pozwalający na wyliczenie prawdopodobieństwa tego, co może dać pomiar takiej czy innej wielkości fizycznej. Co więcej, falowy charakter funkcji $\psi(\vec{r}, t)$ powinien zapewniać możliwości zachodzenia zjawiska interferencji. Oczywiście na razie nie wiemy w jaki sposób wyznaczać taką funkcję, ani też jakimi własnościami powinna się charakteryzować. Na różnorodne, powstające w tym miejscu pytania dotyczące funkcji falowej związanego z daną cząstką, będziemy sukcesywnie odpowiadać w dalszym ciągu wykładu. Na razie poprzestaniemy na postulacie, że z każdą cząstką musimy związać pewną funkcję $\psi(\vec{r}, t)$ – funkcję falową.

Należy tu stwierdzić, że choć dyskusja własności światła okazała się być owocna, to jednak fotonom – cząstkom ultrarelatywistycznym, w zasadzie nie można przyporządkować funkcji falowej (próby takie, mniej czy bardziej udane, znane są z literatury przedmiotu). Analogia "optyczna" jest pozytyczna, trzeba jednak pamiętać, że **NIE** wolno iść zbyt daleko i wierzyć, że pole $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ściśle opisuje stan fotonu. Opis taki wymaga teorii relatywistycznej, jaką jest elektrodynamika kwantowa. W dyskutowanych tutaj zagadniach mamy do czynienia jedynie z analogią. Pomimo tego zastrzeżenia, poczynimy jeszcze pewne dodatkowe uwagi na temat światła – fotonów. Wnioski jakie uzyskamy będą bowiem dotyczyć także funkcji falowych związanych z cząstками materialnymi (elektronami, protonami, itp.).

Równania Maxwella są liniowe, obowiązuje więc zasada superpozycji. Zasada ta stwierdza, że jeśli \vec{E}_1 i \vec{E}_2 opisują fale elektromagnetyczne, to również $a_1\vec{E}_1 + a_2\vec{E}_1$ (gdzie a_j są dowolnymi stałymi, tutaj rzeczywistymi, $a_j \in \mathbb{R}$), także jest taką falą. Zasada ta leży u podstaw klasycznego wyjaśnienia zjawiska interferencji (patrz (1.6)) gdzie f_i utożsamiamy z jedną ze składowych natężenia pola elektrycznego). W fizyce kwantowej, gdzie będziemy mówić o funkcjach falowych $\psi(\vec{r}, t)$, zasada superpozycji powinna także obowiązywać i dotyczyć właśnie samych funkcji falowych – amplitud prawdopodobieństwa. Sprawia to, że w domenie kwantowej także będziemy mieć do czynienia ze zjawiskami interferencji (na przykład fal związanych z elektronami). Oczekiwany więc należy, że teoria kwantowa będzie liniowa, tak jak elektrodynamika Maxwella lub mechanika Newtona.

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

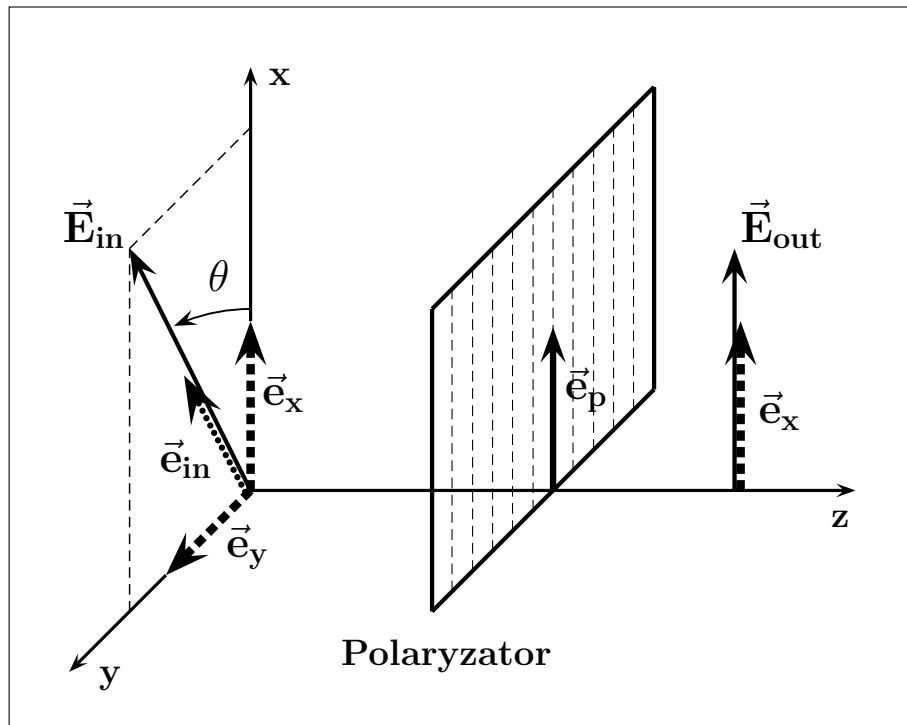
⁴Mówimy o amplitudzie prawdopodobieństwa, bowiem dopiero jej kwadrat (modułu) daje prawdopodobieństwo. Jest to analogiczne do opisu fali (1.3), której kwadrat pozwala obliczyć natężenie (1.5).

Po przeprowadzeniu dyskusji zjawiska interferencji, zarówno z punktu widzenia klasycznej teorii falowej, jak i korpuskularnie – rozważając pojedyncze fotony, przejdziemy do analizy innego fenomenu, polaryzacji światła. Analiza ta pozwoli nam wprowadzić pewne inne, dodatkowe aspekty charakterystyczne dla teorii mechaniki kwantowej.

1.4 Idea rozkładu spektralnego

1.4.1 Dyskusja eksperymentu polaryzacyjnego

Omówimy teraz inne doświadczenie optyczne, związane z polaryzacją fal świetlnych. Znów podkreślamy, że mówimy o świetle ze względu na poglądowość dyskusji. Moglibyśmy równie dobrze mówić o innych doświadczeniach, np. o doświadczeniu Stern-Gerlacha dotyczącym spinu elektronu. Układ doświadczalny byłby zupełnie inny. Rolę polaryzatorów spełniałyby odpowiednio skonstruowane magnesy. Analiza doświadczenia byłaby nieco bardziej złożona, lecz zasadnicze wnioski pozostałyby niezmienione. Skupimy się więc na dyskusji światła, mając jednak w pamięci wspomniane w poprzedniej części rozdziału ograniczenia.



Rys. 1.2: Schemat doświadczenia polaryzacyjnego.

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

$$\vec{E}_{in}(\vec{r}, t) = E_0 \vec{e}_{in} e^{i(\omega t - kz)}. \quad (1.12)$$

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

$$\vec{E}_{out}(\vec{r}, t) = E_0' \vec{e}_x e^{i(\omega t - kz)}, \quad (1.13)$$

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

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

$$I' = I_0 \cos^2 \theta, \quad (1.14)$$

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

Dyskusja korpuskularna

Jak zaś omówić doświadczenie polaryzacyjne w ramach podejścia korpuskularnego, gdy fala padająca jest tak słaba, że możemy mówić o sukcesywnie padających pojedynczych fotonach?

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

Spojrzenie klasyczne (prowadzi do prawa Malusa(1.14)) powinno być w jakiś sposób zmodyfikowane, lub też opatrzone inną interpretacją. Po raz kolejny jesteśmy świadkami sytuacji, że opis mikroskopowy jest jakoś odmienny od makroskopowego. Jednakże oba powinny się łączyć, gdy liczba cząstek jest duża.

1.4.2 Wnioski kwantowo-mechaniczne

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

- foton przechodzi przez polaryzator;
- foton nie przechodzi.

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

2. Każdemu dopuszczalnemu wynikowi pomiaru (doświadczenia) odpowiada tzw. stan własny. Tutaj mówimy o polaryzacji fotonu, mamy więc dwa takie stany,

$$\vec{e}_{in} = \vec{e}_x, \quad \text{oraz} \quad \vec{e}_{in} = \vec{e}_y. \quad (1.15)$$

Jeżeli polaryzację fotonu padającego określa $\vec{e}_{in} = \vec{e}_x$, to foton przechodzi przez polaryzator, jeżeli zaś $\vec{e}_{in} = \vec{e}_y$, to foton jest pochłonięty i nie przechodzi. Odpowiedniość między rezultatami doświadczenia, a stanami własnymi można więc określić tak: jeśli foton przed pomiarem (przejściem przez polaryzator) jest w jednym ze stanów własnych to odpowiedni rezultat pomiaru występuje (daje się przewidzieć) z prawdopodobieństwem 1 lub też 0.

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

$$\vec{e}_{in} = \vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta. \quad (1.16)$$

Prawdopodobieństwo otrzymania w wyniku pomiaru jednego z rezultatów własnych otrzymujemy biorąc kwadrat modułu współczynnika stojącego przy danym stanie własnym. Oczywiście suma prawdopodobieństw wszystkich możliwych rezultatów pomiaru musi dawać 1. Ostatnie żądanie wynika stąd, że jakikolwiek (spośród dopuszczalnych) wynik otrzymujemy z pewnością, a więc z prawdopodobieństwem 1. W przypadku doświadczenia polaryzacyjnego, z (1.16) wynika, że odpowiednie prawdopodobieństwa to

$$P_{przejscie} = \cos^2 \theta, \quad \text{oraz} \quad P_{absorpcja} = \sin^2 \theta. \quad (1.17)$$

Nietrudno zauważyć, że prawdopodobieństwa te można wyrazić następująco

$$P_{przej\acute{e}cie} = \left| \vec{e}_{in} \cdot \vec{e}_x \right|^2 = \left| (\vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta) \cdot \vec{e}_x \right|^2 = \cos^2 \theta \quad (1.18a)$$

$$P_{absorpcja} = |\vec{e}_{in} \cdot \vec{e}_y|^2 = |(\vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta) \cdot \vec{e}_y|^2 = \sin^2 \theta. \quad (1.18b)$$

Odpowiednie prawdopodobieństwa są więc kwadratami modułów rzutów wektora polaryzacji fotonu padającego na stany własne: \vec{e}_x – "przejedzie" oraz \vec{e}_y – "nie przejdzie". Suma tych prawdopodobieństw jest oczywiście równa 1, tak jak być powinno. I tak na przykład, gdy $\theta = \pi/2$ otrzymujemy $P_{\text{przejście}} = 0$, $P_{\text{absorpcja}} = 1$. Przedstawione tu zasady stanowią przykład koncepcji tzw. rozkładu spektralnego. Rozkład typu (1.16) jest specyficzny dla omawianego doświadczenia polaryzacyjnego i wynika on z kierunków narzuconych przez wybraną orientację polaryzatora. W ogólnym wypadku, analogiczne rozkłady są określone charakterem eksperymentu i mogą być bardzo różne. W trakcie wykładu napotkamy wiele różnych przykładów takich rozkładów spektralnych.

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

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

Rozdział 2

Funkcje falowe i równanie Schrödingera

Każda teoria fizyczna, w tym i mechanika kwantowa bazuje na zbiorze postulatów – praw przyrody, które można (i to na różne sposoby) uzasadniać. Nie można jednak tych postulatów wyprowadzić z jakichkolwiek ogólniejszych (bardziej fundamentalnych) zasad, czy praw. Rolę takich postulatów odgrywają np. prawa Newtona w mechanice klasycznej, lub równania Maxwella w elektrodynamice. Można powiedzieć, że równania Newtona i Maxwella stanowią prawa Przyrody. Są jakie są, mają zarówno wielką siłę pozwalającą przewidywać przebieg zjawisk fizycznych, ich słuszność jest potwierdzona praktycznie nieograniczoną liczbą doświadczeń i zastosowań technicznych. W tym rozdziale sformułujemy (na początku w nieco uproszczony sposób) pewne podstawowe postulaty mechaniki kwantowej. W dalszych rozdziałach będziemy je uzupełniać, uogólniać, omawiać i badać ich konsekwencje fizyczne.

Wprowadzimy tu pojęcie funkcji falowej, które sprawia, że opis układu kwantowo-mechanicznego jest radykalnie odmienny od tego, co jest znane z fizyki klasycznej. Wprowadzimy także (jako postulat, mający jednak pewne uzasadnienie) równanie Schrödingera określające ewolucję czasową funkcji falowych. Nadamy im określoną interpretację i zbadamy warunki nałożone na funkcje falowe wynikające z przyjętej interpretacji.

2.1 Hipoteza de Broglie'a. Funkcje falowe

Dyskusja przeprowadzona w poprzednim rozdziale wskazuje, że opis mikroświata powinien w specyficzny sposób łączyć aspekty falowe i korpuskularne. Co więcej, w mikroświecie mamy do czynienia z koncepcjami probabilistycznymi, a więc zupełnie odmiennymi od dobrze nam znanych pojęć klasycznych. Zanim do tego przyjdziemy, przypomnijmy w wielkim skrócie zasady mechaniki klasycznej.

W mechanice klasycznej układ fizyczny jest opisany za pomocą współrzędnych i pędów uogólnionych. W przypadku jednej cząstki mamy wektor położenia $\vec{x}(t)$ i pęd $\vec{p}(t)$, czyli dwa wektory, o trzech składowych każdy. Zależność od czasu wynika np. z hamiltonowskich równań ruchu, które przy zadanych warunkach początkowych mają jednoznaczne rozwiązania. Współrzędne i pędy uogólnione są więc sparametryzowane czasem i tym samym wyznaczają trajektorię ruchu cząstki.

Wstępna dyskusja wskazuje, że koncepcje klasyczne są całkiem nieodpowiednie do opisu zjawisk mikroświata. Odrzucimy je więc, postępując w duchu hipotezy de Broglie'a. Hipoteza ta mówi, że cząstki (wszystkie, a nie tylko fotony) mają zarówno własności falowe, jak i korpuskularne. Wskazuje na to np. dyfrakcja elektronów na kryształach (doswiadczenie Davissona i Germera w 1927 roku). Postulat de Broglie'a mówi dalej, że cząstce o energii E i pędzie \vec{p} przypisujemy falę o częstotliwości $\omega = 2\pi\nu$ i wektorze falowym \vec{k} , przy czym obowiązują następujące związki

$$E = \hbar\omega = h\nu, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (2.1)$$

Długość fali jest związana z wektorem falowym

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

Zwróćmy uwagę, że **NIE** wolno napisać $\lambda = c/\nu$, co sugerowałoby, że cząstka ma prędkość światła. Ponieważ cząstka ma masę $m \neq 0$, więc nie może poruszać się z prędkością światła.

Prowadząc dalszą dyskusję skupimy uwagę na pojedynczej cząstce. Później przeprowadzimy stosowne uogólnienia. Idąc za de Broglie'm przyjmiemy jak postulat następujące stwierdzenie.

Postulujemy, że układ fizyczny (na razie jedna cząstka) jest w pełni opisany za pomocą tzw. funkcji falowej, którą oznaczamy

$$\psi(\vec{r}, t) \text{ -- funkcja falowa.} \quad (2.3)$$

Innymi słowy – stan układu jest dany funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$.

Badaniem własności funkcji falowej zajmiemy się nieco dalej. Na razie poczynimy następujące uwagi.

1. Wektor \vec{r} – argument funkcji falowej **NIE** wiąże się w żaden prosty sposób z położeniem cząstki.
2. Funkcja falowa może zależeć od innych wielkości (parametrów). Zależy to od tego, jaki układ fizyczny chcemy opisać. W dalszym ciągu wykładu będziemy mieć do czynienia z wieloma konkretnymi przykładami.
3. Stan kwantowo-mechaniczny układu (a więc funkcja falowa) to zbiór nieskończenie wielu liczb – wartości funkcji falowej we wszystkich dopuszczalnych punktach \vec{r} i dla kolejnych chwil czasu t .
4. Dopuszczamy funkcje falowe o wartościach zespolonych

$$\psi(\vec{r}, t) \in \mathbb{C}, \quad (2.4)$$

co wkrótce omówimy szerzej.

W poprzednim rozdziale wspominaliśmy o doświadczeniach interferencyjnych, w których fale się sumują. Możliwość opisu takich efektów zapewnia kolejny postulat.

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

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

jest także funkcją falową i to dla dowolnych liczb zespolonych $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$. Postulat ten dotyczy kombinacji liniowej dowolnej ilości funkcji falowych, bowiem można stosować go sukcesywnie. Nazywamy go **zasadą superpozycji**.

Powyższy postulat prowadzi do ważnej konkluzji. Funkcje falowe musimy wyznaczać za pomocą takiego, czy innego równania falowego. Zasada superpozycji wymaga, aby odpowiednie równanie falowe było liniowe: kombinacja liniowa rozwiązań musi także być funkcją falową – rozwiązaniem tego równania. Matematycznym wyrazem tego żądania jest stwierdzenie, że przestrzeń funkcji falowych jest przestrzenią wektorową, w której kombinacje liniowe elementów przestrzeni są też jej elementami.

2.2 Równanie Schrödingera

W powyższych rozważaniach postulowaliśmy istnienie funkcji falowych. Kolejny krok budowania mechaniki kwantowej polega na podaniu metody ich znajdowania.

Nadal skupiamy uwagę na pojedynczej (bezspinowej) cząstce o masie m . Przyjmiemy ponadto, że cząstka ta znajduje się w pewnym polu sił zewnętrznych takich, że energia potencjalna cząstki dana jest pewną rzeczywistą funkcją $V = V(\vec{r}, t)$ – funkcją argumentu \vec{r} i czasu. Dla tej sytuacji fizycznej przyjmujemy kolejny postulat.

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

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

zwane (jednocząstkowym) równaniem Schrödingera.

Równanie Schrödingera jest jednym z najważniejszych równań fizyki współczesnej. Jego analiza i zastosowania stanowić będą główną oś niniejszych wykładów. Konsekwencje fizyczne wynikające z równania Schrödingera są niezwykle głębokie i złożone. Dlatego nasza dyskusja będzie stopniowa, zaczniemy od najistotniejszych faktów. O prawidłowości teorii fizycznej koniec końców rozstrzyga doświadczenie. Ilość doświadczeń potwierdzają-

cych poprawność mechaniki kwantowej (a zatem i równania Schrödingera) jest absolutnie przytłaczająca. Mimo to jednak pewne kwestie interpretacyjne mechaniki kwantowej do dziś budzą dyskusje i kontrowersje.

2.2.1 Uwagi i komentarze

Równanie Schrödingera będzie zasadniczym "obiektem" naszych rozważań. Jego konsekwencje fizyczne są, jak już wspomnieliśmy, niezwykle złożone, dlatego też nie jest możliwe ogólne omówienie własności tego równania we wszystkich możliwych sytuacjach fizycznych. Wskażemy tutaj jedynie kilka bardzo ważnych faktów istotnych dla zrozumienia dalszego ciągu wykładu.

1. Lewa strona równania Schrödingera zawiera jednostkę urojoną $i = \sqrt{-1}$. Jest to więc równanie zespolone.

Wniosek : Funkcja falowa – rozwiązanie równania zespolonego jest funkcją rzeczywistych argumentów \vec{r} i t , ale wartości $\psi(\vec{r}, t)$ są zespolone. Wyjaśnia to stwierdzenie (2.4), które uprzednio nie miało uzasadnienia.

2. Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu względem czasu.

Wniosek : Rozwiązanie równanie Schrödingera wymaga zadania warunku początkowego (dla pewnej chwili t_0)

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

Zwróćmy uwagę, że warunek początkowy jest funkcją, a nie zbiorem kilku liczb (jak miało to miejsce w mechanice klasycznej). Zgodnie z teorią równań różniczkowych możemy stwierdzić, że przyjęty dla chwili t_0 warunek początkowy jednoznacznie określa funkcję falową dla chwil późniejszych. Jest to zgodne z postulatem, że funkcja falowa w pełni określa stan układu. Równanie Schrödingera jednoznacznie wyznacza funkcję falową dla $t > t_0$. Równanie to jest więc w pełni deterministyczne, nie ma tu żadnych aspektów probabilistycznych.

3. Równanie Schrödingera zawiera laplasjan

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

jest więc (częstokwiatym) równaniem różniczkowym drugiego rzędu względem zmiennej \vec{r} , zwanej niekiedy zmienną przestrzenną. Obszar zmienności tej zmiennej (wasadzie należącej do \mathbb{R}^3) zależy od konkretnego zagadnienia fizycznego. Czasem jest to obszar nieskończony, a czasem skończony. Omówimy to bardziej szczegółowo po

przedstawieniu podstawowych własności i interpretacji fizycznej funkcji falowej. Zauważmy jeszcze, że można konstruować modele jedno- lub dwuwymiarowe. W pierwszym przypadku równanie Schrödingera będzie zwykłym równaniem różniczkowym (a nie cząstkowym).

4. Prawa strona równania Schrödingera zawiera energię¹ potencjalną $V(\vec{r}, t)$ cząstki, która jest funkcją, przez którą po prostu mnożymy funkcję falową. Konkretnie przykłady pojawią się w dalszych rozdziałach. Dla cząstki swobodnej (nieoddziałującej) mamy $V(\vec{r}, t) \equiv 0$ i drugiego członu po prawej stronie równania (2.6) po prostu nie ma.
5. Równanie Schrödingera (2.6) jest ewidentnie liniowe. Jego rozwiązania w oczywisty sposób spełniają zasadę superpozycji (2.5), a co za tym idzie dopuszczają zjawiska interferencji.
6. Równanie Schrödingera opisuje ewolucję czasową fali (funkcji falowej). W każdej chwili czasu mamy nieskończenie wiele wartości funkcji ψ dla wszystkich $\vec{r} \in \mathcal{V} \subset \mathbb{R}^3$. Uzasadnia to stwierdzenia dotyczące doświadczenia Younga, że pytanie przez którą szczelinę przeszła cząstka jest pozbawione sensu fizycznego. Automatycznie traci też znaczenie pojęcie trajektorii cząstki. Czegoś takiego w mechanice kwantowej nie ma.

Powyższe uwagi są natury raczej matematycznej, a nie fizycznej. Ponadto nadal mało wiemy o funkcjach falowych – możliwych rozwiązaniach równania Schrödingera. Nawiążemy do tych problemów po omówieniu pewnych zagadnień wynikających z równania Schrödingera.

2.2.2 Uzasadnienie równania Schrödingera

Jak mówiliśmy we wstępie, równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej, a więc można je przyjąć jako prawo przyrody – bez żadnego uzasadnienia. Z drugiej strony uzasadnienie takie pozwala lepiej je zrozumieć oraz ustalić zakres jego stosowności.

Rozpoczniemy analizę od rozważenia cząstki swobodnej. Najprostszą intuicyjnie jest (zespolona) fala płaska typu $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$. Fala taka rozciąga się w całej przestrzeni, co kłoci się z intuicyjnie rozumianym pojęciem "lokalizacji" cząstki. Oczekujemy bowiem, że cząstka jest "jakoś zlokalizowana przestrzennie". Modyfikujemy więc falę płaską, tworząc tzw. pakiet falowy

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

Obwiednia $A(\vec{k})$ (amplituda pakietu) określa wagę z jaką poszczególne fale płaskie wchodzą w skład pakietu, a także sprawia², że pakiet jest "przestrzennie ograniczony".

¹W praktycznych zastosowaniach mechaniki kwantowej często mówi się żargonowo "potencjał" zamiast "energia potencjalna". Trzeba jednak pamiętać, że jest to nieprecyzyjny żargon.

²Wynika to z własności transformat Fouriera, bowiem pakiet $\psi(\vec{r}, t)$ jest transformatą amplitudy $A(\vec{k})$. Szeroka, czy też rozmyta amplituda $A(\vec{k})$ "zwęźla", a więc lokalizuje pakiet $\psi(\vec{r}, t)$ i na odwrót.

Korzystając z postulatów de Broglie'a (2.1) wyrażamy wektor falowy \vec{k} i częstotliwość ω poprzez pęd \vec{p} i energię E . Nasz pakiet falowy przybiera wtedy postać

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

Stałe pojawiające się w wyniku zamiany zmiennej całkowania zostały "wciągnięte" do amplitudy $A(\vec{p})$.

Aby dobrze zrozumieć dalszy ciąg rozumowania przypomnijmy, że naszym celem jest uzasadnienie równania Schrödingera dla cząstki swobodnej, tzn. równania

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) = 0, \quad (2.11)$$

co wynika z (2.6) dla zerującej się energii potencjalnej. Chcemy teraz, aby (na mocy zasady superpozycji) pakiet (2.10) będący złożeniem fal płaskich spełniał równanie (2.11).

Z jednej strony mamy różniczkowanie względem czasu, więc z (2.10) otrzymujemy

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

Z drugiej strony dwukrotne różniczkowanie względem zmiennych przestrzennych daje (uwaga na znaki)

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla)^2 \psi(\vec{r}, t) \\ &= -\int d^3p A(\vec{p}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dodając stronami dwie powyższe relacje, mamy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) &= \\ &= \int d^3p A(\vec{p}) \left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Aby uzasadnić równanie Schrödingera (2.11) musimy żądać zerowania się obu stron związku (2.14). Będzie to zachodzić jeśli

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad (2.15)$$

co stanowi dobrze znany nierelatywistyczny związek pomiędzy energią kinetyczną cząstki a jej pędem. Wnioskujemy więc, że równanie Schrödingera jest spełnione, jeśli zachodzi relacja (2.15). Ta ostatnia nie budzi sprzeciwu, więc równanie Schrödingera (dla cząstki swobodnej) można uznać za uzasadnione.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że przeprowadzone uzasadnienie równania Schrödingera pozwala wypisać dwie odpowiedniości

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow E - \text{energia}, \quad (2.16a)$$

$$-i\hbar \nabla \longrightarrow \vec{p} - \text{pęd}. \quad (2.16b)$$

Wynikają one stąd, że zastosowanie operatorów po lewej do pakietu falowego produkuje pod całką mnożniki: energii E oraz pędu \vec{p} . Wypisane odpowiedniości wskazują na ważny związek pomiędzy operatorami (w tym wypadku różniczkowymi), a dobrze określonymi (i jasno zrozumiałymi), mierzalnymi wielkościami fizycznymi. Jest to związek bardzo ważny, wróćmy do niego w ciągu dalszej konstrukcji formalizmu mechaniki kwantowej. Omówimy znaczenie operatorów, ich własności, sposoby formalnego ich obliczania, itd.

Oczywiście konsekwencją relacji (2.16b) jest kolejna odpowiedniość

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \longrightarrow \frac{\vec{p}^2}{2m} = E_{kin} \text{ -- energia kinetyczna.} \quad (2.17)$$

Dzięki temu, możemy na pełne równanie Schrödingera (dla cząstki oddziałującej)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t), \quad (2.18)$$

spojrzeć jako na relację energetyczną

$$\text{energia całkowita} = \text{energia kinetyczna} + \text{energia potencjalna}, \quad (2.19)$$

co stanowi specyficzne jego uzasadnienie. Można oczywiście przeprowadzić bardziej precyzyjne i nieco bardziej ścisłe rozumowanie. Tak czy inaczej, równanie Schrödingera jest postulatem, a uzasadnienie ma jedynie sens jako heurystyczne wyjaśnienie pojęć. Na zakończenie tych rozważań podkreślmy, że mamy tu do czynienia z fizyką nierelatywistyczną. Fakt ten ma istotne znaczenie, bowiem pozwala narzucić pewne warunki na funkcje falowe. Wróćmy do tego nieco dalej.

2.2.3 Uogólnienie

Relacje (2.17) i (2.18) pozwalają przeprowadzić daleko idące uogólnienie. Wielkości w nawiasie kwadratowym po prawej stronie relacji (2.18) odpowiadają sumie nierelatywistycznych energii kinetycznej i potencjalnej – hamiltonianowi cząstki. Dokonując takiego utożsamienia, piszemy

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t), \quad (2.20)$$

co nazwiemy operatorem Hamiltona (w skrócie hamiltonianem) dla oddziałującej cząstki o masie m . Równanie Schrödingera zapisane za pomocą hamiltonianu ma postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \quad (2.21)$$

Składniadź wiemy, że różniczkowanie względem czasu jest związane z energią (patrz (2.16a)) i dlatego hamiltonian jest operatorem energii. Zwróćmy uwagę, że klasyczny hamiltonian cząstki jest funkcją współrzędnych i pędów uogólnionych. Natomiast hamiltonian kwantowo-mechaniczny to operator (tu różniczkowy), działający na funkcję falową cząstki. Sens

fizyczny hamiltonianu jest więc podobny jak w fizyce klasycznej – to operator energii – ale jego struktura i natura matematyczna jest radykalnie inna.

Równanie (2.21) jest uzasadnione dla pojedynczej, oddziaływającej cząstki. Pozwala ono na niezmiernie ważne uogólnienie. Mianowicie, przyjmiemy następujący postulat

Niech \hat{H} oznacza hamiltonian (operator energii) dowolnego układu fizycznego. Funkcja falowa $\Psi(t)$ opisująca tenże układ spełnia równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (2.22)$$

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

Nie zaznaczyliśmy tu zależności funkcji falowej od innych zmiennych (dla pojedynczej cząstki było to $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$). W ogólnym przypadku inne zmienne, od których zależy funkcja falowa układu mogą być bardzo różne. Ich charakter matematyczny, sens fizyczny, a także ich ilość, zależy od tego, jaki układ fizyczny jest obiektem naszych badań. Oczywiście rozwiązanie równania (2.22) jest możliwe dopiero wtedy, gdy wiemy jak należy skonstruować hamiltonian dla danego układu fizycznego. Odpowiedzi na to pytanie będziemy poszukiwać w dalszych rozdziałach.

2.3 Probabilistyczna interpretacja funkcji falowej

Analizowane do tej pory równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym. Teoria takich równań dostarcza wiele różnorodnych narzędzi pozwalających znaleźć rozwiązania. Powstaje jednak pytanie, czy wszystkie matematycznie poprawne rozwiązania są również fizycznie dopuszczalne. Aby poszukać odpowiedzi trzeba wiedzieć, jak należy interpretować funkcje falowe. Czy i jaki sens fizyczny one niosą?

Dyskutując doświadczenie interferencyjne wspomnieliśmy, że funkcja falowa powinna mieć jakąś interpretację probabilistyczną. To luźne pojęcie sprecyzujemy i zbadamy jego

konsekwencje. Ponownie skupimy uwagę na pojedynczej cząstce.

Funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} w chwili t . Oznacza to, że prawdopodobieństwo $dP(\vec{r}, t)$ znalezienia cząstki w objętości d^3r wokół punktu \vec{r} (w chwili t) wynosi

$$dP(\vec{r}, t) = C |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r, \quad (2.23)$$

gdzie $C \in \mathbb{R}_+$ jest pewną stałą, którą wkrótce określmy. Mówimy o gęstości prawdopodobieństwa, ponieważ zmienna $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ jest zmienną ciągłą.

Podkreślmy, że argument \vec{r} nie jest (w sensie dosłownym) położeniem cząstki. Wektor \vec{r} jest położeniem określonym jedynie z pewną gęstością prawdopodobieństwa, proporcjonalną do $|\psi(\vec{r}, t)|^2$. Innymi słowy nie możemy orzekać (tak jak w mechanice klasycznej), że cząstka znajduje się w tym czy innym punkcie przestrzeni. Możemy jedynie mówić o prawdopodobieństwie znalezienia cząstki w otoczeniu danego punktu. Wynika stąd ponownie, że nie można określić trajektorii cząstki, w mechanice kwantowej pojęcie to traci sens.

Relacja (2.23) zawiera stałą dodatnią C . Określmy ją teraz. Oczywiście prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek w \mathbb{R}^3 musi być równe jedności. Oznacza to, że

$$\int_{\mathbb{R}^3} dP(\vec{r}, t) = 1. \quad (2.24)$$

Powyższy warunek, wraz z postulatem (2.23) pociąga za sobą

$$C \int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1. \quad (2.25)$$

Stąd zaś wynika natychmiast, że po pierwsze

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 < \infty, \quad (2.26)$$

co oznacza, że funkcja falowa musi być całkowalna w kwadracie (modułu, jest to bowiem na ogół funkcja zespolona). Po drugie, z relacji (2.25) mamy

$$C = \frac{1}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2} = \frac{1}{\|\psi\|^2}, \quad (2.27)$$

gdzie $\|\cdot\|$ oznacza normę w przestrzeni funkcji falowych. Normę tę definiuje mianownik części środkowej. "Nowa" funkcja falowa

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \sqrt{C} \psi(\vec{r}, t) = \frac{\psi(\vec{r}, t)}{\|\psi\|}, \quad (2.28)$$

jest więc unormowana, w tym sensie, że

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

Wniosek : Dopuszczalna fizycznie funkcja falowa musi być całkowalna w kwadracie (patrz (2.26)). Pozwala to ją unormować i zamiast (2.23) napisać

$$dP(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r, \quad (2.30)$$

gdzie $\|\psi\| = 1$, tak jak w (2.29). Wniosek niniejszy dotyczy wszelkich funkcji falowych, a nie tylko funkcji dla jednej cząstki. W dalszym ciągu wykładu zawsze będziemy normować funkcje falowe.

Konsekwencją jest stwierdzenie, że nie wszystkie matematycznie poprawne rozwiązania równania Schrödingera są fizycznie dopuszczone. Nienormowalne (niecałkowalne w kwadracie) rozwiązania odrzucamy jako fizycznie niedozwolone. Klasa dopuszczanych fizycznie rozwiązań jest węższa niż klasa wszystkich możliwych rozwiązań. Ograniczenie to ma, jak dalej pokażemy, niezwykle istotne konsekwencje fizyczne. Funkcje nienormowalne nie mogą odpowiadać dopuszczałnym fizycznie stanom cząstki. Mimo to jednak, w niektórych sytuacjach wygodnie jest posługiwać się funkcjami nienormowalnymi, nie należącymi do klasy funkcji całkowalnych w kwadracie. Dotyczy to tzw. fal płaskich, które omówimy nieco dalej. Konieczne jednak będą pewne dodatkowe kroki interpretacyjne.

Warto jeszcze poświęcić nieco uwagi na wnioski wynikające z żądania normowania funkcji falowych.

- W całce normalizacyjnej (2.29) element objętości d^3r ma wymiar m^3 (objętości). Jedynka po prawej stronie jest bezwymiarowa. Wynika stąd, że funkcja falowa ma wymiar

$$[\psi(\vec{r}, t)] = m^{-3/2}, \quad (\text{dla pojedynczej cząstki}). \quad (2.31)$$

- Dwie funkcje falowe różniące się o czynnik $\alpha \in \mathbb{C}$ (tj. ψ_1 oraz $\psi_2 = \alpha\psi_1$), można utożsamić. Normowanie na ogólnie usunie niejednoznaczność. Należy tu jednak zwrócić uwagę na szczególny przypadek $\alpha = e^{i\varphi}$, $\varphi \in \mathbb{R}$. W tej sytuacji $|\alpha| = 1$ i normowanie nic nie daje. Wnioskujemy, że czynnik $e^{i\varphi}$ jest bez znaczenia, bowiem nie zmienia wielkości $|\psi|^2$ – czyli gęstości prawdopodobieństwa. Nieco subtelniejsza sytuacja ma miejsce przy tworzeniu superpozycji kilku funkcji falowych. Omówimy to w dalszych częściach wykładu.
- W granicy $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ funkcja falowa spełnia warunek

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \psi(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.32)$$

Intuicyjnie mówiąc, funkcje falowe mające niezerującą się (asymptotycznie) "ogony" są niecałkowalne w kwadracie, a więc fizycznie niedopuszczalne.

Interpretacja probabilistyczna (a więc wymóg normowalności) funkcji falowych ogranicza klasę dopuszczałnych rozwiązań równania Schrödingera. Jest to teoria nierelatywistyczna, a więc nie dopuszcza procesów anihilacji i kreacji cząstek. Fakt ten prowadzi do

wniosku, że gęstość prawdopodobieństwa $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ musi być funkcją ciągłą. Gdyby gęstość ta doznawała skoku (czego nie wyklucza żądanie całkowalności w kwadracie) oznaczało by to, że cząstki (z pewnym prawdopodobieństwem) znikają lub powstają. Mamy więc kolejne ograniczenie klasy sensownych fizycznie rozwiązań równania Schrödingera. Po wprowadzeniu odpowiednich pojęć pokażemy, że (przy pewnych ograniczeniach) ciągłe powinny być także pochodne (cząstkowe) funkcji falowej.

Unormowana i ciągła funkcja falowa jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa – pozwala obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w zadanym podobszarze dośćnej dla niej przestrzeni. Funkcja falowa nie mówi niczego o trajektorii cząstki. Pojęcie toru cząstki – typowe dla mechaniki klasycznej – nie ma sensu w mechanice kwantowej. Z drugiej strony wiemy, że możliwe są efekty interferencyjne. Dzięki liniowości równania Schrödingera kombinacja liniowa $\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ funkcji falowych ψ_1 oraz ψ_2 jest poprawną funkcją falową. Po unormowaniu (polegającym na odpowiednim przeddefiniowaniu współczynników) kombinacja ta prowadzi do gęstości prawdopodobieństwa $|\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2$. Rozwijając, otrzymujemy

$$\begin{aligned} |\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2|^2 &= (\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2)^* (\alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2) \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + \alpha_1^* \alpha_2 \psi_1^* \psi_2 + \alpha_1 \alpha_2^* \psi_1 \psi_2^* \\ &= |\alpha_1|^2 |\psi_1|^2 + |\alpha_2|^2 |\psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re} \{ \alpha_1^* \alpha_2 \psi_1^* \psi_2 \}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Pierwsze dwa składniki odpowiadają gęstościom prawdopodobieństwa dla funkcji ψ_1 oraz ψ_2 oddziennie. Ostatni składnik jest typowym wyrażeniem interferencyjnym (warto go porównać z odpowiednim członem relacji (1.6)). Widzimy więc, że omawiana interpretacja probabilistyczna ewidentnie dopuszcza możliwość efektów interferencyjnych i dostarcza narzędzi do ich opisu.

2.4 Gęstość i prąd prawdopodobieństwa

2.4.1 Gęstość prądu prawdopodobieństwa

Nadal rozważamy pojedynczą cząstkę (bezspinową) o masie m poruszającą się w polu sił zewnętrznych, a więc mającą energię potencjalną $V(\vec{r}, t)$. Równanie Schrödingera dla funkcji falowej ma postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t), \quad (2.34a)$$

zaś równanie sprzężone (w sposób zespolony) to

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi^*(\vec{r}, t), \quad (2.34b)$$

bowiem energia potencjalna musi być funkcją rzeczywistą. Oznaczmy gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} jako $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^* \psi$.

W dalszych rozważaniach pominiemy argumenty funkcji falowych, co nie powinno prowadzić do nieporozumień. Zbadamy zmiany ρ , w małym obszarze o objętości \mathcal{V}_1 , zachodzące wraz z upływem czasu. Obliczać będziemy więc pochodną

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \right]. \quad (2.35)$$

Posługując się równaniami (2.34) eliminujemy po prawej pochodne czasowe

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = & \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left[\left(+ \frac{\hbar}{2mi} \nabla^2 \psi^* - \frac{1}{i\hbar} V \psi^* \right) \psi \right. \\ & \left. + \psi^* \left(- \frac{\hbar}{2mi} \nabla^2 \psi + \frac{1}{i\hbar} V \psi \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Działanie energii potencjalnej V na funkcje falowe sprowadza się do mnożenia. Dwa składniki zawierające czynnik V wzajemnie znoszą się. Otrzymujemy więc

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \left[- \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \right]. \quad (2.37)$$

Przypominamy znane z analizy wektorowej twierdzenie Greena. Mówiąc o nim, że dla dowolnych funkcji $\psi(\vec{r})$ i $\phi(\vec{r})$ zachodzi równość³

$$\phi \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \phi = \operatorname{div} \left[\phi (\nabla \psi) - \psi (\nabla \phi) \right]. \quad (2.38)$$

Na mocy twierdzenia Greena relacja (2.37) przybiera postać

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \frac{\hbar}{2mi} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \operatorname{div} \left[\psi^* (\nabla \psi) - \psi (\nabla \psi^*) \right]. \quad (2.39)$$

Wyrażenie w nawiasie kwadratowym (jako gradienty) jest wektorem. Definiujemy więc wielkość wektorową (uwzględniając opuszczone argumenty)

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}, t) (\nabla \psi(\vec{r}, t)) - \psi(\vec{r}, t) (\nabla \psi^*(\vec{r}, t)) \right], \quad (2.40)$$

zwaną gęstością prądu prawdopodobieństwa. Wracając do (2.39), uzyskujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \operatorname{div} \left[\vec{J}(\vec{r}, t) \right], \quad (2.41)$$

co stanowi tzw. całkowe prawo ciągłości (zachowania) prawdopodobieństwa, które teraz omówimy bardziej szczegółowo.

³Jest ona bardzo prosta do udowodnienia, jeśli tylko wykonamy różniczkowania po prawej stronie, zapisanej jako $\partial_k [\phi(\partial_k \psi) - \psi(\partial_k \phi)]$.

2.4.2 Ciągłość prawdopodobieństwa

Prawo całkowe (2.41) można interpretować na dwa sposoby.

Najpierw zauważmy, że obszar całkowania \mathcal{V}_1 jest całkowicie dowolny. Zatem z postaci całkowej wynika różniczkowa

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = - \operatorname{div} \vec{J}(\vec{r}, t), \quad (2.42)$$

która jest formalnie identyczne z równaniem ciągłości ładunku wynikającym z równań Maxwella w elektrodynamice klasycznej. Rozumując przez analogię, wnioskujemy, że związek (2.42) jest lokalnym prawem zachowania prawdopodobieństwa – nie znika ono, lecz jedynie "przepływa" z jednego obszaru do innego. Co więcej, niemożliwość zachodzenia procesów anihilacji i kreacji cząstek sprawia, że zarówno $\rho(\vec{r}, t)$ jak i $\vec{J}(\vec{r}, t)$ powinny być ciągłe w obszarach dostępnych dla cząstek. Skoki obu wielkości oznaczałyby znikanie lub powstawanie cząstek, a to jest niemożliwe w teorii nierelatywistycznej. Uzasadniliśmy więc (wspomniany uprzednio) fakt, że funkcja falowa i jej pochodne (występujące w prądzie \vec{J}) powinny być ciągłe. Jedynym wyjątkiem jest sytuacja cząstki "zamkniętej w skrzynce". Cząstka nie może przebywać na zewnątrz "skrzynki", więc na brzegu i na zewnątrz "skrzynki" musi być $\psi = 0$ i gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki na zewnątrz zniką. Gęstość prądu \vec{J} (czyli pochodne funkcji falowej) może doznawać skoku – cząstka odbija się od ścian i cząstka pozostaje wewnątrz "skrzynki".

Zastosowanie całkowego twierdzenia Gaussa w relacji (2.41) pozwala uzyskać inne spojrzenie na prawo ciągłości prawdopodobieństwa. Otrzymujemy wtedy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_1} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \oint_{\partial\mathcal{V}_1} d\vec{S} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t). \quad (2.43)$$

gdzie $\partial\mathcal{V}_1$ oznacza powierzchnię zamkniętą – brzeg objętości \mathcal{V}_1 , zaś $d\vec{S}$ to element powierzchni brzegu prostopadły doń i skierowany na zewnątrz. Łatwo widać, że (2.43) jest prawem zachowania. Istotnie, jeśli $d\vec{S}$ i \vec{J} tworzą kąt ostry – prawdopodobieństwo "wypląwa" na zewnątrz – iloczyn skalarny pod całką jest dodatni. Cała prawa strona jest ujemna. Oznacza to, że pochodna po lewej też jest ujemna, a więc prawdopodobieństwo znalezienia cząstki wewnątrz \mathcal{V}_1 maleje. Odwrotnie, jeśli pomiędzy $d\vec{S}$ i \vec{J} jest kąt rozwarty to prawdopodobieństwo "wnika" do wnętrza obszaru. Iloczyn skalarny jest ujemny, a prawa strona (2.43) dodatnia. A więc $\rho(\vec{r}, t)$ wewnątrz rośnie – ma dodatnią pochodną. Rozumowanie to, jak się wydaje, dobrze wyjaśnia sens prawa ciągłości prawdopodobieństwa.

Na zakończenie zauważmy, że z omawianej teorii wynika następujące twierdzenie.

Twierdzenie 2.1 *Równanie Schrödingera (2.34a) zachowuje normę funkcji falowej. To znaczy, że dla unormowanej (pewnej chwili) funkcji falowej zachodzi stwierdzenie*

$$\|\psi(t)\|^2 = 1, \quad \text{dla dowolnej chwili } t. \quad (2.44)$$

Dowód. Funkcja falowa musi zniknąć dla $|\vec{r}| \rightarrow \infty$. Jeśli więc objętość \mathcal{V}_1 rośnie, to prąd występujący po prawej stronie relacji (2.43) dąży do zera, a więc całka po coraz większej powierzchni z dążącego do zera prądu także dąży do zera. Wobec tego przy $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, z (2.43), gdzie prawa strona dąży do zera, otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \|\psi\|^2 = 0. \quad (2.45)$$

Znikanie pochodnej normy mówi nam, że norma ta jest stała w czasie. Jeśli więc funkcja falowa była unormowana w pewnej chwili czasu, to pozostaje unormowana w każdej innej chwili czasu. Rozumowanie to można powtórzyć dla sytuacji "częstki w skrzynce". Na jej brzegach prąd prawdopodobieństwa musi zniknąć (częstka nie wydostaje się na zewnątrz). Różnica polega tylko na tym, że całka w (2.45) przebiega po skończonej objętości "skrzynki". A więc istotnie równanie Schrödingera zachowuje normę funkcji falowej. ■

* * * * *

Rozdział 3

Stacjonarne równanie Schrödingera

3.1 Wprowadzenie

W wielu praktycznych lub modelowych zastosowaniach energia potencjalna cząstki nie zależy od czasu. W większej części naszych rozważań przyjmiemy powyższe założenie. Sytuację, w której energia potencjalna zależy od czasu rozważymy w dalszych rozdziałach.

Skoro więc $\partial V/\partial t = 0$, więc niezależny od czasu jest cały hamiltonian i równanie Schrödingera (dla pojedynczej, bezspinowej cząstki o masie m) przyjmuje postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (3.1)$$

Po lewej stronie mamy pochodną $\partial/\partial t$ – operator zależny tylko od czasu, a po prawej hamiltonian – zależny jedynie od zmiennych przestrzennych. Fakty te pozwalają szukać rozwiązań w postaci iloczynu (tzw. rozdzielenie zmiennych)

$$\psi(\vec{r}, t) = g(t) \varphi(\vec{r}), \quad (3.2)$$

gdzie $g(\cdot)$ to funkcja wyłącznie czasu, zaś $\varphi(\cdot)$ wyłącznie zmiennej $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$. Po podstawieniu do (3.1) otrzymujemy

$$i\hbar \varphi(\vec{r}) \frac{dg(t)}{dt} = g(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Funkcje g i φ nie mogą być tożsamościowo równe zeru (bo rozwiązanie (3.2) byłoby trywialne), zatem

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}). \quad (3.4)$$

Lewa strona zależy wyłącznie od czasu, a prawa jedynie od \vec{r} . Dwie funkcje różnych zmiennych mogą być równe jedynie wtedy, gdy obie są równe pewnej stałej, którą oznaczymy przez E (nie przesądzając na razie o jej sensie fizycznym, choć skojarzenia z energią są oczywiście nieuniknione). Warto także nadmienić, że wykorzystana metoda rachunkowa

nosi nazwę rozdzielania zmiennych. Wracając do równania (3.4) stwierdzamy, że staje się ono efektywnie dwoma równaniami

$$\frac{dg(t)}{dt} = - \frac{iE}{\hbar} g(t) \quad (3.5a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r}). \quad (3.5b)$$

Pierwsze z uzyskanych równań nie zależy od energii potencjalnej. Innymi słowy, jest ono słuszne dla cząstki w dowolnym polu potencjalnym (niezależnym od czasu). Jego rozwiązanie jest trywialne

$$g(t) = C_0 \exp \left[-\frac{iE}{\hbar} (t - t_0) \right], \quad (3.6)$$

gdzie t_0 jest pewną chwilą początkową. Stałą całkowanie C_0 można opuścić, lub włączyć do funkcji $\varphi(\vec{r})$, bowiem i tak będziemy musieli przeprowadzić normowanie. Rozwiązanie równania Schrödingera będzie więc postaci

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \exp \left[-\frac{iE}{\hbar} (t - t_0) \right]. \quad (3.7)$$

Pełna funkcja falowa ma być unormowana: $\int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \int d\vec{r} |\varphi(\vec{r})|^2 = 1$, czyli normowaniu podlega wyłącznie funkcja $\varphi(\vec{r})$, (bowiem czynnik wykładniczy ma moduł równy jedności). Cała zależność czasowa pełnej funkcji falowej zawarta jest w czynniku eksponentjalnym o jednostkowym module. Odwołanie się do hipotezy de Broglie'a (dyskutowanej w poprzednim rozdziale) pozwala dodatkowo utożsamić stałą separacji E z energią całkowitą cząstki.

Drugie z rozseparowanych równań, tj. relacja (3.5b) stanowi tzw. stacjonarne równanie Schrödingera, któremu poświęcimy dużo więcej uwagi. Wynika to stąd, że równanie to może mieć bardzo różne postaci – zależne od kształtu energii potencjalnej. Natomiast zależność czasowa w (3.7) jest zawsze taka sama. Dlatego też stacjonarne równanie Schrödingera jest niemal tak samo ważne jak równanie pełne, z czasem. Równaniu stacjonarnemu poświęcimy najwięcej czasu.

3.2 Stacjonarne równanie Schrödingera

Stacjonarne równanie Schrödingera zapiszemy krótko

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}), \quad (3.8)$$

z hamiltonianem danym lewą stroną (3.5b). Powyższe równanie dopuszcza uogólnienia, bowiem \hat{H} może oznaczać hamiltonian dowolnego układu fizycznego, a nie tylko cząstki w polu potencjalnym.

Z matematycznego punktu widzenia równanie (3.8) stanowi zagadnienie własne dla operatora Hamiltona – operatora energii. Fakt ten ponownie uzasadnia nazwanie wielkości E energią. W następnym rozdziale szerzej omówimy wszelkie niezbędne narzędzia matematyczne. Jak się okaże, znaczenie zagadnień własnych typu (3.8) jest nie do przeoczenia. Zagadnienie własne dla hamiltonianu danego układu fizycznego nie zależy od czasu. Można powiedzieć, że rozwiązania zdają sprawę ze "struktury" badanego układu.

Rozwiązanie zagadnienia własnego (3.8) prowadzi zazwyczaj do pewnego zbioru $\{E_n\}$, ($n = 1, 2, \dots$) – dopuszczalnych wartości własnych hamiltonianu. Zwykle mówimy wtedy, że dozwolone energie są skwantowane. Natomiast funkcje falowe – funkcje własne hamiltonianu – tworzą pewną rodzinę funkcyjną. Czasem zdarza się, że jednej i tej samej wartości E_n odpowiada kilka różnych funkcji falowych

$$E_n \longleftrightarrow \varphi_n^{i_n}(\vec{r}), \quad i_n = 1, 2, \dots, g_n, \quad (3.9)$$

gdzie liczbę całkowitą g_n nazwiemy stopniem degeneracji energii E_n . Jeśli energia E_n jest niezdegenerowana, to odpowiada jej jedna i tylko jedna funkcja falowa. W takim wypadku $g_n = 1$ i indeks i_n jest zbyteczny (można go pominąć).

Równanie Schrödingera jest liniowe: suma rozwiązań jest także rozwiązaniem (zasada superpozycji). Dlatego rozwiązanie (3.7) można uogólnić, pisząc kombinację liniową

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} \alpha_n^{i_n} \varphi_n^{i_n}(\vec{r}) \exp \left[-\frac{iE_n}{\hbar}(t - t_0) \right], \quad \alpha_n^{i_n} \in \mathbb{C}. \quad (3.10)$$

Zespolone współczynniki $\alpha_n^{i_n}$ można ustalić za pomocą unormowanego warunku początkowego. Na mocy twierdzenia (2.44) możemy wówczas twierdzić, że nasze rozwiązanie jest także unormowane. Techniczne kroki normowania bywają trudne i żmudne. Omówimy je bardziej dokładnie po wprowadzeniu bardziej subtelnych technik matematycznych.

Powyższe uwagi nie są ani wyczerpujące, ani w pełni ścisłe. Potrzebne są one jednak, aby rozpocząć rozwiązywanie prostych zadań modelowych i przykładów (ćwiczeń rachunkowych). W dalszych rozważaniach omówimy zarówno teorię, jak i pewne zastosowania wprowadzonych wyżej koncepcji.

3.3 Cząstka swobodna

3.3.1 Stacjonarne funkcje falowe

Przy uzasadnianiu równania Schrödingera posłużyliśmy się koncepcją pakietu falowego – superpozycji fal płaskich. Te ostatnie, są rzeczywiście (co zaraz pokażemy) rozwiązaniami równania Schrödingera i choć sprawiają poważne trudności interpretacyjne (które omówimy), to jednak bywają w praktyce niezmiernie pozyteczne.

Aby maksymalnie uprościć rachunki, rozważymy problem jednowymiarowy. Badamy cząstkę swobodną, więc energia potencjalna $V(x) = 0$ i zgodnie z (3.5b) stacjonarne

równanie Schrödingera redukuje się do

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x), \quad (3.11)$$

gdzie E jest całkowitą – w tym przypadku kinetyczną (cząstka swobodna, $E_{pot} = V = 0$) – energią cząstki. W myśl powyższych rozważań pełna funkcja falowa to

$$\psi(x, t) = \phi(x) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \quad (3.12)$$

Zauważmy jeszcze, że nie wprowadzamy tu *a priori* żadnych ograniczeń współrzędnej x , a zatem $x \in \mathbb{R}$. Ponieważ E jest energią kinetyczną, więc $E > 0$ i można wprowadzić oznaczenia

$$E = \hbar\omega, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \in \mathbb{R}_+. \quad (3.13)$$

Równanie (3.11) można więc przepisać w postaci

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + k^2 \phi(x) = 0. \quad (3.14)$$

Jest ono dobrze znane (tzw. równanie typu oscylatora harmonicznego), ma więc również dobrze znane rozwiązanie

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (3.15)$$

gdzie trzeba wyznaczyć i przedyskutować stałe A i B (w ogólności zespolone). Pełna funkcja falowa (3.12) cząstki swobodnej będzie więc postaci

$$\psi(x, t) = \phi(x) e^{-i\omega t} = A e^{ikx-i\omega t} + B e^{-ikx-i\omega t}, \quad (3.16)$$

co stanowi sumę dwóch fal płaskich: fala z współczynnikiem A biegnie w prawo (w kierunku rosnących x -ów). Druga fala (proporcjonalna do B) biegnie w lewo (ku malejącym x -om). Aby lepiej zrozumieć sens fizyczny uzyskanego rozwiązania, a także trudności interpretacyjne, obliczmy odpowiednią gęstość prawdopodobieństwa

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = \left| (A e^{ikx} + B e^{-ikx}) e^{-i\omega t} \right|^2 \\ &= \left| A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right|^2 \\ &= |A|^2 + |B|^2 + (A^* B e^{-2ikx} + A B^* e^{2ikx}). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Od razu natrafiamy na trudność. Normowanie wymaga, aby $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = 1$. Widzimy jednak, że powyższa gęstość jest niecałkowalna na \mathbb{R} . Mamy więc dwa wyjścia. Albo odrzucić uzyskane rozwiązania, albo zmienić lub uzupełnić dotychczasową interpretację. Szczególna prostota fal płaskich sprawia, że wart głębokiego namysłu jest drugi sposób – zmiana interpretacji.

Zanim do tego przejdziemy, zwróćmy jeszcze uwagę na ewidentny człon interferencyjny w (3.17). Wiemy, że dwie przeciwbieżne fale o tej samej częstotliwości są spójne, więc interferują tworząc falę stojącą. Najlepiej to widać, jeśli położymy $A = B$, wówczas

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= 2|A|^2 + |A|^2(e^{-2ikx} + e^{2ikx}) \\ &= 2|A|^2(1 + \cos(2kx)),\end{aligned}\quad (3.18)$$

co rzeczywiście przedstawia falę stojącą.

3.3.2 Problemy interpretacyjne

Wracamy do kłopotów interpretacyjnych. Najpierw obliczymy gęstość prądu prawdopodobieństwa. Adaptując definicję (2.40) do przypadku jednowymiarowego otrzymamy

$$J(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\phi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} - \phi(x) \frac{d\phi^*(x)}{dx} \right), \quad (3.19)$$

bowiem czynnik wykładniczy zawierający czas się skraca. Wykonując elementarne obliczenia mamy

$$\begin{aligned}J(x, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx})(ik)(A e^{ikx} - B e^{-ikx}) \right. \\ &\quad \left. - (A e^{ikx} + B e^{-ikx})(-ik)(A^* e^{-ikx} - B^* e^{ikx}) \right] \\ &= \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2).\end{aligned}\quad (3.20)$$

Fala o amplitudzie A biegnie w prawo. Odpowiada jej prąd prawdopodobieństwa

$$J_+(x, t) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2, \quad (3.21)$$

zaś fala o amplitudzie B biegnie z lewa na prawo (w kierunku malejących x), a odpowiada jej ujemny prąd prawdopodobieństwa

$$J_-(x, t) = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2. \quad (3.22)$$

Spróbujmy zinterpretować te prądy (pamiętając też o problemie normowania). Badamy fale o wektorze falowym $\pm k$ i częstotliwości ω . Prędkość fazowa takich fal (korzystamy z hipotezy de Broglie'a i koncentrujemy się na fali biegnącej w prawo),

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{1}{p} \cdot \frac{p^2}{2m} = \frac{p}{2m} = \frac{v_{kl}}{2}, \quad (3.23)$$

gdzie v_{kl} to klasyczna prędkość cząstki ($v_{kl} = p/m$) różna od prędkości fazowej fal. Za- uważmy, że z hipotezy de Broglie'a i wyrażenia dla energii wynika

$$\hbar\omega = E = E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.24)$$

czyli $\omega = \hbar k^2/2m$ jest właściwym związkiem dyspersyjnym. Wynika z niego prędkość grupowa

$$v_g = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v_{kl}. \quad (3.25)$$

Wnioskujemy, że gęstości prądów zawierają prędkość grupową fal, którą można przyrównać do klasycznej prędkości cząstki. Wynika stąd ważny wniosek: klasyczna prędkość ma, w przypadku kwantowym dość wątpliwy sens. Dużo bezpieczniej jest mówić o pędzie $p = \hbar k$. Stwierdzenie to, choć istotne dla zrozumienia istotnych cech mechaniki kwantowej nie pomaga jednak w usunięciu trudności interpretacyjnych dotyczących normowania gęstości (3.17).

Eleganckim sposobem uniknięcia kłopotów byłoby konsekwentne używanie pakietów falowych. Przykład takiego opisu jest podany w drugiej części tych wykładów. Stosowanie pakietów jest znacznie trudniejsze z matematyczno-technicznego punktu widzenia. Ponadto gubimy wtedy wielką prostotę fal płaskich. Koniecznie potrzebujemy zmiany perspektywy – nowej lub innej interpretacji.

3.3.3 Nowa (inna) interpretacja

Zmiana interpretacji polega na następującym rozumowaniu. Rozważmy mianowicie falę $\phi_+(x, t) = A e^{ikx-i\omega t}$ (biegnącą w prawo). Związana z nią jest gęstość prawdopodobieństwa $\rho_+ = |A|^2$ – oczywiście nienormowalna na \mathbb{R} . Odpowiedni prąd prawdopodobieństwa to $J_+ = (\hbar k/m)|A|^2 = v_{kl}\rho_+$. Wyrażenie to przypomina inne – klasyczną formułę dla gęstości prądu elektrycznego $\vec{J}_q = \rho_q \vec{v}$ wywołanego przepływem ładunków o gęstości ρ_q z prędkością \vec{v} .

Analogia ta pozwala interpretować fale płaskie jako fale odpowiadające ciągłe strumieniowi cząstek. Amplituda $|A|^2$ jest wtedy miarą gęstości strumienia cząstek poruszających się w prawo – miarą tego ile cząstek zawiera się w jednostce objętości strumienia. Oczywiście analogicznie reinterpretujemy $|B|^2$ – dla cząstek poruszających się w lewo. Można wykazać (choć nie jest to wcale proste), że uzyskane w ten sposób przewidywania fizyczne są zgodne z wynikami otrzymanymi przy konsekwentnym stosowaniu pakietów falowych. Przykład zastosowania "rozszerzonej" interpretacji można znaleźć w rozdz. 24, gdzie badamy model rozpraszania cząstek na jednowymiarowej, skończonej studni energii potencjalnej.

Mimo omówionych problemów interpretacyjnych fale płaskie typu (3.15) bywają pozytycznym, bo matematycznie prostym, narzędziem w wielu zagadnieniach mechaniki kwantowej. Przy posługiwaniu się nimi należy jednak wykazać się sporą dozą ostrożności. Problem w tym, że fale płaskie są nienormowalne. Nazywanie ich funkcjami falowymi wydaje się więc być pewnym nadużyciem terminologicznym (niestety dość częstym). Do dyskusji tych problemów wrócimy raz jeszcze po wprowadzeniu pojęć reprezentacji położeniowej i pędowej.

3.4 Stany związane i rozproszeniowe

3.4.1 Dyskusja ogólna

Prowadząc dalszą dyskusję pozostajemy przy bezspinowej cząstce poruszającej się w pewnym polu takim, że energia potencjalna cząstki nie zależy od czasu. Rozwiązania równania Schrödingera mają postać sfaktoryzowaną (3.2), przy czym funkcja $\varphi(\vec{r})$ spełnia równanie stacjonarne (3.5b) lub (3.8). Wydaje się być intuicyjnie oczywistym, że wartość całkowitej energii E cząstki determinuje charakter rozwiązań. Założymy, że energia potencjalna $V(\vec{r})$ zmienia się w granicach

$$V_{min} \leq V(\vec{r}) \leq V_{max}. \quad (3.26)$$

przy czym nie przesądzamy, czy V_{min} i/lub V_{max} są skończone, czy też nie. Energia całkowita cząstki jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej. Oczywiście $E_{kin} \geq 0$, co pociąga za sobą równie oczywistą nierówność $E > V_{min}$. Do rozważenia pozostają więc dwie możliwości

$$(i) \quad V_{min} < E < V_{max}, \quad (3.27a)$$

$$(ii) \quad E > V_{max}. \quad (3.27b)$$

Obie możliwe sytuacje są zasadniczo różne. Scharakteryzujemy je w sposób jakościowy i intuicyjny (bez podawania ścisłych dowodów matematycznych).

ad (i) Rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera odpowiadające energiom $E < V_{max}$ nazwiemy stanami związanymi. Nazwa ta pochodzi z mechaniki klasycznej, gdzie ruch cząstki jest w takim przypadku ograniczony. Co więcej, intuicyjnie rozumiemy, że aby zerwać wiązanie trzeba dostarczyć energii. Przy odwoływaniu się do analogii klasycznej trzeba zachować sporą dozę ostrożności, bowiem przewidywania mechaniki kwantowej niejednokrotnie są sprzeczne z klasyczną intuicją. Chodzi tu, na przykład, o efekty typu tunelowania cząstki o energii $E < V_{max}$ przez klasycznie nieprzekraczalną barierę potencjału. Tak właśnie przebiega proces promieniotwórczego rozpadu jąder atomowych. Dlatego też, niniejsze rozważania należy traktować ostrożnie, raczej jako pewne wskazówki, a nie jako jednoznaczne rozstrzygnięcia.

Stanom związanym odpowiadają na ogólny dyskretne – skwantowane energie. Tylko pewne energie z przedziału (V_{min}, V_{max}) prowadzą do fizycznie dopuszczalnych rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera. Natomiast funkcje falowe są normowalne i znikają przy dużych $|\vec{r}|$, (patrz (2.32)).

ad (ii) W przypadku gdy energia całkowita cząstki $E > V_{max}$, dozwolone fizycznie energie tworzą zwykle zbiór ciągły. Rozwiązaniami stacjonarnego równania Schrödingera są funkcje nienormowalne, które dla $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ zachowują się jak

fale płaskie. Stany takie nazywamy rozproszonymi, ponieważ w przypadku klasycznym ruch cząstki byłby nieograniczony i odpowiadałby, przy $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, cząstce swobodnej, która ulega rozpraszaniu na potencjale $V(\vec{r})$ i ponownie oddala się. Stosowanie pakietów falowych pozwala ominąć problemy związane z funkcjami nienormowalnymi. Niestety jest to znacznie bardziej złożone matematycznie. W praktyce, przy dyskusji stanów rozproszonych, używamy fal płaskich, reinterpretując ich amplitudy jako miary gęstości strumienia cząstek. Jest to zgodne z powyższym omówieniem.

Zwracamy uwagę, że posługujemy się tu sformułowaniami typu "zwykle", "na ogólny" itp. Jeszcze raz apelujemy o ostrożność przy rozwiązywaniu konkretnych problemów. Mechanika kwantowa niejednokrotnie prowadzi do wniosków ewidentnie sprzecznych z codzienną, klasyczną intuicją. Przy uprawianiu mechaniki kwantowej należy o tym pamiętać, traktować powyższe uwagi jako orientacyjne i ufać bardziej formalizmowi matematycznemu niż nawykom klasycznym.

Można by tu mnożyć przykłady różnych sytuacji fizycznych, omawiać takie czy inne modele z różnorodnie zadanymi energiami potencjalnymi. Pewne przykłady rozważymy w dalszych rozdziałach, a inne są przedstawione w drugiej części wykładu, w *Uzupełnieniach i ćwiczeniach*.

3.4.2 Uwagi o ciągłości funkcji falowych

Jak już wspominaliśmy, funkcja falowa powinna być ciągła, zapewnia to bowiem, że nie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek. Prawo ciągłości prawdopodobieństwa (2.41) lub (2.42) wymaga ponadto, aby i prąd prawdopodobieństwa był ciągły. Skoro gęstość ρ nie doznaje skoku, to również i prąd \vec{J} powinien być ciągły. Z określenia (2.40) wynika więc, że funkcja falowa powinna być ciągła wraz z przestrzennymi pochodnymi pierwszego rzędu.

Warunki te obowiązują w przypadku gdy energia potencjalna cząstki jest funkcją ciągłą, co ma miejsce w realnych sytuacjach fizycznych. Czasami jednak wygodnie jest modelować rzeczywistość nieciągłą energią potencjalną, bowiem prowadzi to do znacznie prostszych stacjonarnych równań Schrödingera. Jeżeli nieciągłości (skoki) energii potencjalnej są skończone, wówczas żądanie ciągłości funkcji falowej wraz z pochodnymi pozostaje w mocy.

Jeżeli natomiast w pewnym obszarze mamy $V = \infty$, to obszar ten jest dla cząstki niedostępny (energia cząstki nie może być nieskończona). Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w takim obszarze jest tożsamościowo równe zeru, więc i funkcja falowa musi w nim zniknąć. Wobec tego na granicach obszaru dostępnego dla cząstki gęstość prawdopodobieństwa, która musi być ciągła, powinna spadać do zera. A więc na brzegu dostępnego dla cząstki obszaru mamy $\psi|_{\partial\mathcal{V}} = 0$. Skoro więc funkcja falowa zniką na brzegu, to również zniką tam prąd \vec{J} . Wewnątrz obszaru mamy $\vec{J} \neq 0$, na brzegu i na zewnątrz $\vec{J} = 0$.

Z faktów tych nie wynika jednak, że na granicy dostępnego obszaru pochodne przestrzenne funkcji falowej powinny być ciągłe. A zatem w punktach, gdzie energia potencjalna doznaje skoku nieskończonego, żądamy tylko ciągłości (czyli zerowania się) tylko funkcji falowej.

* * * * *

Rozdział 4

Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej

Wykład metod matematycznych fizyki, prowadzony zwykle na II-gim roku studiów, powinien zapewnić odpowiednie przygotowanie czytelnika rozpoczynającego studiowanie mechaniki kwantowej. Mimo to przypomnimy najważniejsze fakty. Celem naszym jest pogląd dwość i koncentracja raczej na fizycznych, niż matematycznych aspektach teorii. Ponadto ustalimy tu terminologię i notację typową dla literatury fizycznej (niekiedy nieco inną niż stosowana w pracach matematycznych). Czytelnika zainteresowanego ścisłą fizyką matematyczną odsyłamy do bardziej specjalistycznej literatury, na przykład [6, 13, 16].

4.1 Przegląd metod matematycznych

4.1.1 Przestrzeń funkcji falowych – przestrzeń Hilberta

Uwaga : W wielu poniższych wzorach będziemy często pomijać argumenty funkcji falowych, co nie powinno wpływać na przejrzystość i sensowność formuł.

Przestrzeń wektorowa \mathcal{F} funkcji falowych

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

$$\int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \|\psi\|^2 = 1, \quad (4.1)$$

gdzie \mathcal{V} jest skończonym, lub nieskończonym obszarem w przestrzeni \mathbb{R}^3 . Ogranicza to klasę dopuszczalnych funkcji falowych do przestrzeni funkcji całkowalnych z kwadratem. Przestrzeń ta jest przestrzenią Hilberta, oznaczaną zazwyczaj przez \mathcal{L}^2 . Inne przesłanki natury fizycznej każdą dalej ograniczyć przestrzeń funkcyjną. Żądamy, aby funkcje falowe miały własności:

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

Pracujemy na ogół w podprzestrzeni przestrzeni \mathcal{L}^2 . Podprzestrzeń tą oznaczymy przez \mathcal{F} .

W niektórych przypadkach wygodnie jest pracować w przestrzeni funkcji nienormowalnych w powyższym sensie. Sytuacja taka ma miejsce np. dla cząstki swobodnej (gdy energia potencjalna znika). O sytuacji tej już wspominaliśmy i wskazaliśmy sposoby ominięcia kłopotów z funkcjami nienormowalnymi (patrz rozdz. 3.3).

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

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

$$\varphi, \psi \in \mathcal{F} \longrightarrow \langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}, \quad (4.2)$$

który jest zdefiniowany przez następującą całkę

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \quad (4.3)$$

Iloczyn skalarny w przestrzeni wektorowej musi spełniać warunki:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*, \quad (4.4a)$$

$$\langle \varphi | (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) \rangle = \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle, \quad (4.4b)$$

$$\langle (\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2) | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle. \quad (4.4c)$$

przy czym relacja (4.4c) wynika z dwóch poprzednich. Formuły (4.4b) i (4.4c) oznaczają, że iloczyn skalarny jest liniowy w drugim, a antyliniowy w pierwszym składniku.

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

$$\mathbb{R}^+ \ni \|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \quad (4.5)$$

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

$$|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2 \leq \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle. \quad (4.6)$$

Równość zachodzi tylko wtedy, gdy wektory $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{F}$ są proporcjonalne, to znaczy gdy $\psi_1 = \lambda \psi_2$, ($\lambda \in \mathbb{C}$) (dowód, patrz [6], str.143).

Baza ortonormalna w \mathcal{F}

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

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) = \delta_{ij}, \quad (4.7)$$

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r}), \quad c_i \in \mathbb{C}. \quad (4.8)$$

Rozkład ten jest jednoznaczny. Jeśli funkcja falowa zależy od innych parametrów (np. od czasu), to współczynniki c_i rozkładu także będą zależeć od tych parametrów. Mnożąc rozkład (4.8) przez $u_k^*(\vec{r})$, całkując i korzystając z (4.7) sprawdzamy, że współczynniki c_i dane są wzorem

$$\int_V d^3r u_k^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \langle u_k | \psi \rangle = c_k. \quad (4.9)$$

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

Dla dwóch wektorów $\varphi, \psi \in \mathcal{F}$ możemy wypisać rozkłady typu (4.8), to jest

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_i b_i u_i(\vec{r}), \quad \psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r}), \quad (4.10)$$

wówczas z ortonormalności bazy i własności iloczynu skalarnego wynika, że iloczyn skalarny to

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \int_V d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \int_V d^3r \sum_i b_i^* u_i^*(\vec{r}) \sum_j c_j u_j(\vec{r}) \\ &= \sum_{i,j} b_i^* c_j \int_V d^3r u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) = \sum_{i,j} b_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i b_i^* c_i, \end{aligned} \quad (4.11)$$

zaś odpowiednie normy wynoszą

$$\| \varphi \|^2 = \sum_i |b_i|^2, \quad \text{oraz} \quad \| \psi \|^2 = \sum_i |c_i|^2. \quad (4.12)$$

W szczególności, dla unormowanej funkcji falowej mamy więc

$$\| \psi \|^2 = 1 \iff \sum_i |c_i|^2 = 1, \quad (4.13)$$

co oczywiście ma zasadnicze znaczenie przy probabilistycznej interpretacji funkcji falowej.

Relacja zupełności

Rozważmy rozkład (4.8) funkcji falowej i weźmy pod uwagę wyrażenie (4.9) dla współczynników tego rozkładu. Otrzymujemy wtedy

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_i c_i u_i(\vec{r}) = \sum_i \langle u_i | \psi \rangle u_i(\vec{r}) = \sum_i \left[\int_V d^3x u_i^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \right] u_i(\vec{r}) \\ &= \int_V d^3x \left[\sum_i u_i^*(\vec{x}) u_i(\vec{r}) \right] \psi(\vec{x}). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Porównując obie strony tej relacji, wnioskujemy że

$$\sum_i u_i^*(\vec{x}) u_i(\vec{r}) = \delta(\vec{x} - \vec{r}), \quad (4.15)$$

co stanowi tzw. relację zupełności dla funkcji $\{u_i(\vec{r})\}$ tworzących bazę w przestrzeni \mathcal{F} . I na odwrót, zbiór funkcji spełniających relację (4.15) tworzy bazę w \mathcal{F} .

4.1.2 Operatory na przestrzeni funkcji falowych

Operatory liniowe w \mathcal{F}

Operator działający na przestrzeni \mathcal{F} jest odwzorowaniem

$$\hat{A} : \mathcal{F} \longrightarrow \mathcal{F}, \quad (4.16)$$

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

$$\hat{A}(\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 \hat{A}\psi_1 + \lambda_2 \hat{A}\psi_2, \quad (4.17)$$

dla dowolnych $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$. Rezultatem działania operatora liniowego na kombinację liniową wektorów jest odpowiednia kombinacja rezultatów działania operatora na poszczególne wektory.

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

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) = \hat{A}\psi', \quad (4.18)$$

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

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}. \quad (4.19)$$

Komutatory

Bardzo pożyteczne jest pojęcie komutatora dwóch operatorów

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (4.20)$$

Za jego pomocą, zamiast relacji (4.19), wygodnie jest zapisać nieprzemienność mnożenia (składania) operatorów w postaci

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}, \quad (4.21)$$

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

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

$$\hat{X}\psi(\vec{r}) = x\psi(\vec{r}), \quad \hat{D}_x\psi(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}). \quad (4.22)$$

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

Twierdzenie 4.1 *Zdefiniowane powyżej operatory \hat{X} oraz \hat{D}_x są nieprzemienne. Ich komutator wynosi*

$$[\hat{X}, \hat{D}_x] = \left[x, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -1. \quad (4.23)$$

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

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{D}_x] \psi(\vec{r}) &= \left(x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi(\vec{r}) = x \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} [x \psi(\vec{r})] \\ &= x \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x} - \left(\frac{\partial x}{\partial x} \right) \psi(\vec{r}) - x \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x} = -\psi(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.24)$$

bowiem składniki pierwszy i trzeci (zawierające pochodne funkcji falowej) się znoszą. Z dowolności funkcji ψ wynika teza (4.23). ■

Podamy teraz pewne pożyteczne własności komutatorów. Dowody poniższych relacji komutacyjnych nie są tu podane. Są one jednak rzeczywiście banalne. Należy skorzystać z definicji (4.20), rozpisać obie strony danej relacji i uważnie im się przyjrzeć. Należy sądzić, że nie powinno to sprawiać trudności.

Pierwsza z relacji mówi, że komutator zmienia znak przy przestawieniu operatorów, tzn.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]. \quad (4.25)$$

Komutator jest liniowy, a więc

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad (4.26)$$

Analogiczna relacja obowiązuje także gdy suma jest w pierwszym członie komutatora. Dwa dalsze związki są często spotykane w praktycznych obliczeniach. Są to komutatory z iloczynami operatorów, a mianowicie

$$[\hat{A}, \hat{B} \hat{C}] = \hat{B} [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{C}. \quad (4.27a)$$

$$[\hat{A} \hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}. \quad (4.27b)$$

Oczywiście posługując się nawiasami, możemy analizować komutatory złożone z bardziej skomplikowanych iloczynów. Wreszcie, ostatnia relacja dotyczy komutatorów podwójnych z cyklicznie zmieniającą się kolejnością operatorów

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0. \quad (4.28)$$

Warto może przypomnieć, że bardzo podobne relacje obowiązują także dla nawiasów Poissona w mechanice klasycznej. Stwierdzenie to będzie omówione w dalszej części niniejszego rozdziału, bowiem związek pomiędzy komutatorami a nawiasami Poissona ma wielkie znaczenie.

Elementy macierzowe operatorów

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

$$\langle \varphi | \psi' \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \int_V d^3r \varphi^*(\vec{r}) [\hat{A} \psi(\vec{r})]. \quad (4.29)$$

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

$$\int_V d^3r \varphi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r}) = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (4.30)$$

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

Zagadnienie własne dla operatora

Równanie operatorowe

$$\hat{A} \psi = \lambda \psi, \quad \text{gdzie } \lambda \in \mathbb{C}, \quad (4.31)$$

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

Operatory sprzężone

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

$$\langle \psi | (\hat{A}^\dagger \varphi) \rangle = \langle (\hat{A} \psi) | \varphi \rangle. \quad (4.32)$$

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

$$\int_V d^3r \psi^*(\vec{r}) (\hat{A}^\dagger \varphi(\vec{r})) = \int_V d^3r (\hat{A} \psi(\vec{r}))^* \varphi(\vec{r}) = \left[\int_V d^3r \varphi^*(\vec{r}) (\hat{A} \psi(\vec{r})) \right]^*. \quad (4.33)$$

Posługując się elementami macierzowymi i regułą (4.32) piszemy tak

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \varphi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle^* = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^*, \quad (4.34)$$

gdzie korzystamy z własności iloczynu skalarnego.

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

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger, & (\hat{A} \hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger, \\ (\hat{A}^\dagger)^\dagger &= \hat{A}, & (\alpha \hat{A})^\dagger &= \alpha^* \hat{A}^\dagger, \quad \text{dla } \alpha \in \mathbb{C}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Dowody (wyprowadzenia) tych własności można znaleźć w podręcznikach algebry liniowej lub metod matematycznych fizyki [6, 13].

Zwróćmy uwagę, że jeżeli przestrzeń \mathcal{F} jest skończenie wymiarowa, to operator \hat{A} w niej działający, jest reprezentowany przez macierz złożoną z elementów $a_{ij} \in \mathbb{C}$. Operator sprzężony \hat{A}^\dagger jest wówczas reprezentowany przez macierz transponowaną o współczynnikach sprzężonych w sposób zespolony

$$(\hat{A})_{ij} = a_{ij} \implies (\hat{A}^\dagger)_{ij} = a_{ji}^*. \quad (4.36)$$

Lemat 4.1 Operatorem sprzężonym do operatora \hat{D}_x (patrz (4.22) jest operator

$$\hat{D}_x^\dagger = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = - \frac{\partial}{\partial x}. \quad (4.37)$$

Dowód. Jako punkt wyjścia weźmy prawą stronę warunku (4.32). Dla dowolnych funkcji falowych $\psi(\vec{r})$ i $\varphi(\vec{r})$ mamy

$$\langle (\hat{D}_x \psi) | \varphi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r \left(\frac{\partial \psi^*(\vec{r})}{\partial x} \right) \varphi(\vec{r}). \quad (4.38)$$

Całkę obliczamy przez części

$$\langle (\hat{D}_x \psi) | \varphi \rangle = \psi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \Big|_{\partial \mathcal{V}} - \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}) \left(\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial x} \right). \quad (4.39)$$

Pierwszy człon obliczany na brzegu $\partial \mathcal{V}$ obszaru \mathcal{V} zeruje się, co wynika z przyjętych na początku rozdziału założeń dotyczących funkcji falowych. Widzimy więc, że

$$\langle (\hat{D}_x \psi) | \varphi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}) \left(- \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial x} \right) = \langle \psi | \left(- \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi \rangle. \quad (4.40)$$

Porównując wynik z lewą stroną (4.32) stwierdzamy, że teza (4.37) jest udowodniona. ■

Funkcje operatorów

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

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n, \quad f_n \in \mathbb{C}, \quad (4.41)$$

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

$$\hat{F} = f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \hat{A}^n. \quad (4.42)$$

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

Niech λ i φ będą wartością i wektorem własnym operatora \hat{A} (tzn. $\hat{A}\varphi = \lambda\varphi$). Wówczas λ^k i φ są rozwiązaniami zagadnienia własnego dla k -tej potęgi operatora \hat{A} . Wynika to z wielokrotnego podziaływania operatorem \hat{A} na wektor własny φ . Stosując to rozumowanie do kolejnych składników rozwinięcia (4.42) stwierdzamy, że $f(\lambda)$ i φ są, odpowiednio, wartością własną i wektorem własnym funkcji operatorowej $f(\hat{A})$.

4.1.3 Operatory hermitowskie

Bez wchodzenia w subtelności matematyczne przyjmiemy, że operator samosprzężony – hermitowski – to taki, dla którego

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad (4.43)$$

a zatem taki dla którego, na mocy (4.34), zachodzi

$$\langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^*, \quad \text{lub} \quad \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle^* = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (4.44)$$

Twierdzenie 4.2 *Operator $\hat{P}_x = -i\hbar\hat{D}_x$ jest hermitowski, t.j.*

$$(\hat{P}_x)^\dagger = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = \hat{P}_x. \quad (4.45)$$

Dowód. Na mocy ostatniej z relacji (4.35) oraz z (4.37) mamy

$$(\hat{P}_x)^\dagger = (-i\hbar\hat{D}_x)^\dagger = i\hbar(\hat{D}_x)^\dagger = i\hbar(-\hat{D}_x) = \hat{P}_x, \quad (4.46)$$

co kończy dowód. ■

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

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

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \in \mathbb{R}, \quad (4.47)$$

dla każdego $\psi \in \mathcal{F}$. Relacja ta wynika automatycznie z definicji (4.44).

3. Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste.

$$\hat{A} - \text{hermitowski, oraz } \hat{A}u = \lambda u, \quad \Rightarrow \quad \lambda \in \mathbb{R}. \quad (4.48)$$

Relacja (4.47) mówi, że $\langle u | \hat{A} | u \rangle \in \mathbb{R}$. Wobec tego uzyskujemy $\langle u | \hat{A} | u \rangle = \lambda \langle u | u \rangle = \lambda \|u\|^2 \in \mathbb{R}$. Ponieważ norma wektora jest z definicji rzeczywista, więc w rezultacie

$$\lambda = \frac{\langle u | \hat{A} | u \rangle}{\|u\|^2} \in \mathbb{R}. \quad (4.49)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A} - \text{hermitowski} \\ \hat{A}u_1 = \lambda_1 u_1 \\ \hat{A}u_2 = \lambda_2 u_2 \\ \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} u_1 \perp u_2 \\ \text{to znaczy} \\ \langle u_1 | u_2 \rangle = 0 \end{array} \right\}. \quad (4.50)$$

Z założenia, a także z własności (4.4) iloczynu skalarnego otrzymujemy następujący ciąg równości $\lambda_2 \langle u_1 | u_2 \rangle = \langle u_1 | \lambda_2 u_2 \rangle = \langle u_1 | \hat{A} | u_2 \rangle$. Korzystamy dalej z (4.44) i uzyskujemy

$$\begin{aligned} \lambda_2 \langle u_1 | u_2 \rangle &= \langle u_2 | \hat{A} | u_1 \rangle^* = \langle u_2 | \lambda_1 u_1 \rangle^* = (\lambda_1 \langle u_2 | u_1 \rangle)^* \\ &= \lambda_1^* \langle u_2 | u_1 \rangle^* = \lambda_1 \langle u_1 | u_2 \rangle \end{aligned} \quad (4.51)$$

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

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \langle u_1 | u_2 \rangle = 0. \quad (4.52)$$

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

5. Dyskutując własności hamiltonianu (relacje (3.8) – (3.10)) wprowadziliśmy pojęcie degeneracji energii. Uogólniamy i mówimy, że wartości własne operatora (hermitowskiego, ale niekoniecznie) są zdegenerowane, jeśli jednej i tej samej wartości własnej opowiada g_n różnych wektorów własnych. Wówczas

$$\hat{A}u_n^{i_n} = a_n u_n^{i_n}, \quad i_n = 1, 2, \dots, g_n. \quad (4.53)$$

a więc jednej wartościowej a_n odpowiadają funkcje własne dodatkowo numerowane przez $i_n = 1, 2, \dots, g_n$. Liczbę g_n nazywamy stopniem degeneracji wartościowej a_n . Mówimy, że a_n jest g_n -krotnie zdegenerowana. Funkcje $\{u_n^{i_n}\}_{i_n=1}^{g_n}$ odpowiadają jednej i tej samej wartościowej, nie możemy więc *a priori* twierdzić, że są one ortogonalne. Można jednak udowodnić, że funkcje te rozpinają g_n -wymiarową

podprzestrzeń \mathcal{F}_n przestrzeni \mathcal{F} , a więc stanowią w \mathcal{F}_n bazę, którą można następnie poddać procedurze ortogonalizacji i w końcu unormować. Dlatego też możemy napisać

$$\langle u_n^{i_n} | u_m^{j_m} \rangle = \int d\vec{r} [u_n^{i_n}(\vec{r})]^* u_m^{j_m}(\vec{r}) = \delta_{nm} \delta_{i_n, j_m}. \quad (4.54)$$

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

$$\psi_n = \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}, \quad C_n^{i_n} \in \mathbb{C}, \quad (4.55)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{A} \psi_n &= \hat{A} \left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n} \right) = \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} \hat{A} u_n^{i_n} \\ &= \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} a_n u_n^{i_n} = a_n \left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n} \right) = a_n \psi_n, \end{aligned} \quad (4.56)$$

co kończy uzasadnienie tezy.

7. Jeżeli badając zagadnienie własne dla operatora \hat{A} – hermitowskiego znajdziemy wszystkie wartości własne $\{a_n\}$ o stopniu degeneracji odpowiednio równym g_n , to podzielimy przestrzeń \mathcal{F} na g_n -wymiarowe podprzestrzenie \mathcal{F}_n (oczywiście może się zdarzyć $g_n = 1$). Przeprowadzając (o ile to potrzebne, gdy $g_n \neq 1$) procedurę ortogonalizacji w każdej z podprzestrzeni \mathcal{F}_n , otrzymamy ortonormalny zbiór wektorów (funkcji) $\{u_n^{i_n}\}$ (funkcje odpowiadające różnym n są, zgodnie z (4.50) ortogonalne). Twierdzimy, że w przestrzeni skończenie wymiarowej

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{F} &= N < \infty, \quad \hat{A} = \hat{A}^\dagger, \\ \implies \{u_n^{i_n}\} &- \text{baza ortonormalna w } \mathcal{F}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

W takim przypadku baza liczy skończoną liczbę elementów. Wobec tego, podobnie jak w (4.8) możemy zapisać dowolny wektor (funkcję) z \mathcal{F} w postaci rozwinięcia

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n^N \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}(\vec{r}), \quad \text{gdzie } C_n^{i_n} = \langle u_n^{i_n} | \psi \rangle. \quad (4.58)$$

gdzie sumy są skończone. Twierdzimy, że w przestrzeni skończenie wymiarowej dowolny wektor można rozłożyć w bazie utworzonej przez wektory własne operatora hermitowskiego. W przestrzeni nieskończonym wymiarowym twierdzenie to może, ale nie musi, być prawdziwe. Oczywiście o ile zachodzi, to wtedy baza liczy nieskończonie wiele elementów i suma w (4.58) jest także nieskończona.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} f(z) - \text{rzeczywista} \\ \hat{A} = \hat{A}^\dagger - \text{hermitowski} \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \hat{F} = f(\hat{A}) = \hat{F}^\dagger \\ \text{hermitowski} \end{array} \right\}. \quad (4.59)$$

Jeżeli więc operator $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ spełnia zagadnienie własne $\hat{A}u = au$, $a \in \mathbb{R}$, to zagadnienie własne dla $f(\hat{A})$ ma rozwiązanie z rzeczywistymi wartościami własnymi $f(a)$ i tymi samymi wektorami własnymi, co jest zgodne z uwagami dotyczącymi rozwinięcia (4.42).

4.2 Pomiary kwantowo-mechaniczne

4.2.1 Obserwable

Obserwablą nazwiemy taki operator hermitowski, dla którego zbiór wektorów własnych tworzy bazę (ortonormalną) w przestrzeni \mathcal{F} . Z definicji (bez wchodzenia w niuanse matematyczne dla nieskończenie wymiarowych przestrzeni, gdzie możliwe są "patologiczne" przypadki, które zostawiamy "z boku") mamy

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A} = \hat{A}^\dagger - \text{obserwabla} \\ \hat{A}u_n^{i_n} = a_n u_n^{i_n} \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} a_n \in \mathbb{R}, \text{ degeneracja } g_n - \text{krotna} \\ \{u_n^{i_n}\} - \text{baza ortonormalna w } \mathcal{F} \end{array} \right\} \quad (4.60)$$

Dla dowolnej funkcji falowej $\psi \in \mathcal{F}$ można zbudować rozkład postaci (4.58), spełniający warunek

$$\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |C_n^{i_n}|^2 = 1, \quad (4.61)$$

wynikający z żądania unormowania funkcji falowej (por. (4.13)). W relacjach tych baza $\{u_n^{i_n}\}$, a co za tym idzie i sumowania (względem indeksu n), mogą być skończone lub nie.

W poprzednich rozdziałach wspominaliśmy już o tym, że różnym wielkościom fizycznym odpowiadają operatory na przestrzeni funkcji falowych. Tutaj uogólnimy to stwierdzenie przyjmując następujący postulat.

Postulujemy, że każdej wielkości fizycznej \mathcal{A} (której sensu fizycznego na razie nie precyzuujemy), możemy przyporządkować pewną obserwable

$$\text{wielkość fizyczna } \mathcal{A} \longrightarrow \hat{A} = \hat{A}^\dagger \text{ obserwabla}, \quad (4.62)$$

a więc operator hermitowski. Operator ten ma rzeczywiste wartości własne $\{a_n\} \in \mathbb{R}$ (zdegenerowane, lub nie). Funkcje (wektory) własne obserwabli tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni stanów (funkcji falowych).

4.2.2 Pomiar kwantowo-mechaniczny

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

Koncepcja pomiaru w fizyce klasycznej ma prosty, intuicyjny sens, który nie wymaga specjalnych komentarzy. W mechanice kwantowej sytuacja jest jednak inna. Postaramy się przedstawić i wyjaśnić najważniejsze aspekty pojęcia pomiaru kwantowo-mechanicznego. Omówimy najprostszą i najbardziej ortodoksyjną interpretację, tzw. interpretację kopenhaską, którą zawdzięczamy Nielsowi Bohrowi. Jest ona nieco uproszczona, bowiem znane są nowocześniejsze i bardziej złożone podejścia, których subtelności są do dziś przedmiotem kontrowersji oraz aktywnych badań naukowych. Poprzestaniemy na najprostszej dyskusji, aby nie utrudniać (ponad konieczność) początków zapoznawania się z mechaniką kwantową.

Przede wszystkim przyjmiemy, że pomiar jest dokonywany za pomocą makroskopowego aparatu podlegającego zasadom fizyki klasycznej. Do jego opisu (w najprostszym – kopenhaskim – przypadku) niepotrzebna jest mechanika kwantowa. Co więcej, przyjmiemy też, że urządzenie pomiarowe jest, przynajmniej teoretycznie, tak dokładne i precyzyjne jak tylko to potrzebne (w praktyce, niestety, istnieją różnorodne ograniczenia natury technicznej). Oznacza to, że nasz aparat jest dokładny, ewentualne błędy pomiarowe są nieistotne lub zaniedbywalnie małe.

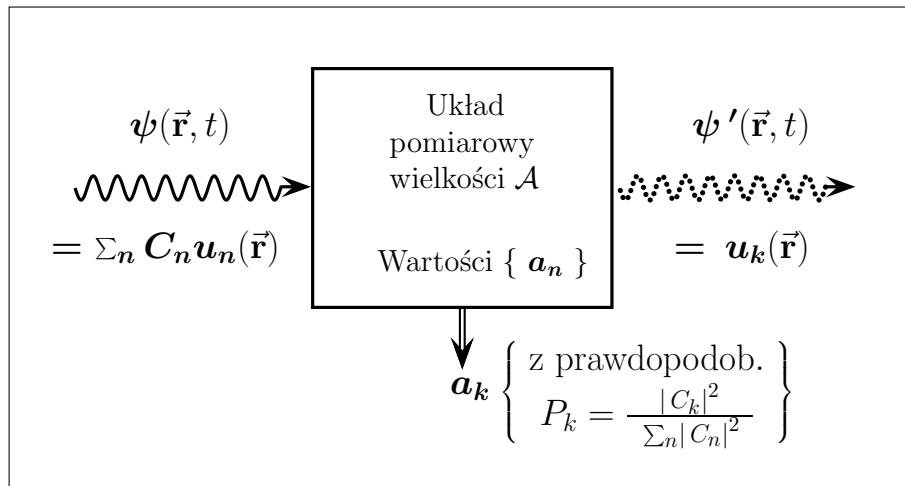
We wcześniejszych rozdziałach sformułowaliśmy już pewne postulaty mechaniki kwantowej. Kwestie związane z pomiarami dokonywanymi na układach kwantowo-mechanicznych także sprowadzimy do postulatów. Rozpoczniemy od dość obszernego omówienia problemów, ponieważ poruszane tu zagadnienia są niezmiernie ważne, pokazując bowiem jak bardzo mikroświat jest różny od makroświata, a także jak dalece musimy odrzucić przyzwyczajenia wynikające z codziennej fizyki klasycznej.

W dalszych rozważaniach interesować nas będzie pomiar wielkości fizycznej \mathcal{A} , której przyporządkowana jest obserwabla $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ (zgodnie z poprzednim postulatem). Główne idee związane z pomiarem kwantowo-mechanicznym są schematycznie przedstawione na rysunku. Po kolej omówimy poszczególne elementy.

A. Układ (aparat) pomiarowy i możliwe rezultaty

Pomiar dowolnej wielkości fizycznej wykonujemy za pomocą o dpowiednio dobranego aparatu pomiarowego. Centralny prostokąt na rysunku 4.1 przedstawia taki właśnie aparat.

Pojedynczy, fizycznie sensowny pomiar musi dać w rezultacie (odpowiednio mianowaną) liczbę rzeczywistą. Pomiar klasyczny może dać dowolny wynik (w sensownych granicach). Np. energia poruszającego się ciała może być dowolna. W mechanice kwantowej sytuacja jest zasadniczo inna. Możliwe wyniki pomiaru są ograniczone do zbioru $\{a_n\}$ – wartości własnych obserwabli \hat{A} przyporządkowanej wielkości \mathcal{A} . Wyjaśnia to dlaczego żądamy,



Rys. 4.1: Ilustracja do dyskusji postulatów pomiarowych mechaniki kwantowej.

aby obserwablą był operator hermitowski – wartości własne, jako jedyne możliwe wyniki pomiaru muszą być liczbami rzeczywistymi. Zbiór wartości $\{a_n\}$ może być skończony lub nie (od tego zależy także kształt zbioru wskaźników). Charakter zbioru $\{a_n\}$ zależy od tego jaki układ fizyczny rozważamy, i jaką konkretnie wielkość fizyczną mierzymy.

B. Układ fizyczny przygotowany do pomiaru

Aby "przystąpić" do pomiaru¹ musimy odpowiednio przygotować układ fizyczny. Możemy tutaj (w pewnym uproszczeniu) powiedzieć, że układ jest przygotowany, jeśli potrafimy przypisać mu funkcję falową $\psi(\vec{r}, t)$. Funkcję tę możemy rozłożyć w bazie ortonormalnej tworzonej przez funkcje własne obserwabli \hat{A} . Założymy, dla prostoty, że mamy do czynienia z przypadkiem bez degeneracji. Zatem tuż przed pomiarem funkcja falowa miała postać wynikającą z rozkładu (4.8):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n u_n(\vec{r}), \quad \text{gdzie} \quad C_n = \langle u_n | \psi \rangle = \int_V d^3r u_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (4.63)$$

Tak przygotowany do pomiaru układ fizyczny ilustruje fala "wchodząca" do przyrządu pomiarowego (rys. 4.1). Oczywiście normowanie funkcji $\psi(\vec{r}, t)$ wymaga spełnienia warunku (4.13), to jest

$$\sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (4.64)$$

¹Niektóre słowa ujmujemy w cudzysłów, po to aby podkreślić ich intuicyjne – by nie rzec – metaforyczne znaczenie.

C. Pomiar i jego wynik

Przygotowany układ fizyczny "wchodzi" do aparatu pomiarowego. Znany jest zbiór możliwych rezultatów eksperymentu. Jednak intuicja podpowiada, że wynik pomiaru może być tylko jeden. I tak jest rzeczywiście. Aparat pomiarowy "rejestruje" jedną z wartości własnych obserwabli \hat{A} . Oznaczmy ten rezultat przez a_k (dolna część rysunku 4.1).

W tym miejscu pojawia się kolejna fundamentalna różnica pomiędzy przewidywaniami klasycznymi a kwantowo-mechanicznymi. Rozumując klasycznie, dobrze czujemy, że seria identycznych pomiarów przeprowadzonych na identycznie przygotowanych takich samych układach fizycznych, da zawsze jeden i ten sam wynik. W mechanice kwantowej jest jednak całkiem inaczej.

Seria pomiarów kwantowo-mechanicznych wykonana na wielu kopiiach układu fizycznego przygotowanego zawsze w stanie $\psi(\vec{r}, t)$ może dać w każdym oddzielnym przypadku inny wynik. Raz będzie to a_k , innym razem $a_m \neq a_k$, a jeszcze kiedy indziej dostaniemy a_j , różne od a_k i od a_m . Nie jesteśmy w stanie przewidzieć jaki będzie wynik konkretnego pomiaru z serii. Jest to jeden z powodów, dla których mechanika kwantowa jest tak bardzo inna niż fizyka klasyczna.

D. Prawdopodobieństwo uzyskania danego rezultatu

Mechanika kwantowa pozwala nam przewidzieć jedynie prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k . Wynosi ono

$$P_k = \frac{|C_k|^2}{\sum_n |C_n|^2} = \frac{|\langle u_k | \psi \rangle|^2}{\sum_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2} = \frac{|\langle u_k | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2}. \quad (4.65)$$

Mianowniki powyższych wyrażeń wypisaliśmy w sposób jawny. Zwróćmy uwagę, że gdyby funkcja falowa ψ została przemnożona przez dowolną liczbę $\alpha \in \mathbb{C}$, to prawdopodobieństwa nie ulegną zmianie – liczba $|\alpha|^2$ pojawi się i w liczniku i w mianowniku – czyli skróci się. Jeżeli jednak funkcja falowa jest prawidłowo unormowana, to mianowniki są równe jedności. To samo dotyczy zagadnień własnych. Dodatkowa liczba pojawiająca się po obu stronach równości $\hat{A}u_n = a_n u_n$ nie ma znaczenia, ponownie skraca się. Są to kolejne przyczyny, dla której zawsze będziemy normować funkcje falowe.

Zwróćmy uwagę, że iloczyn skalarny w licznikach to nic innego niż kwadrat modułu rzutu wektora ψ na (jednowymiarową – przypadek bez degeneracji) podprzestrzeń rozpiętą przez funkcję $u_k(\vec{r})$ odpowiadającą (zmierzonej) wartości własnej a_k . Iloczyn skalarny $C_k = \langle u_k | \psi \rangle$ nazywamy **amplitudą prawdopodobieństwa** tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k obserwabli \hat{A} . Mówimy też niekiedy, że $\langle u_k | \psi \rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że cząstka przygotowana w stanie ψ jest w stanie u_k . Stwierdzenie takie ma (niestety) charakter nieco żargonowy i niejako antycypujący pomiar, bowiem w domyśle zostaje powiedzenie, że "w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k ".

Oczywiście prawdopodobieństwa P_k dane w (4.65) spełniają

$$\sum_k P_k = 1, \quad (4.66)$$

co wynika z warunku (4.64) normowania funkcji $\psi(\vec{r}, t)$. Innymi słowy, prawdopodobieństwo otrzymania jakiegokolwiek wyniku pomiaru musi być (i jest) zawsze równe 1.

E. Stan układu po pomiarze

Przechodzimy do ostatniej kwestii dotyczącej pomiaru kwantowo-mechanicznego. Najpierw odwołajmy się do intuicji klasycznej. Pomiar prędkości (np. dwa szybko po sobie zrobione zdjęcia) poruszającego się obiektu w żaden sposób jej nie zmienia. Inaczej mówiąc, pomiar dokonany na układzie klasycznym nie zmienia stanu tego układu.

W mechanice kwantowej ponownie mamy do czynienia z całkiem inną sytuacją. Jeżeli w rezultacie pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymaliśmy wartość własną a_k obserwabli \hat{A} , to funkcja falowa $\psi(\vec{r})$ (sprzed pomiaru) przechodzi w nową funkcję

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} \psi'(\vec{r}) = u_k(\vec{r}), \quad (4.67)$$

co przedstawia fala "wychodzącą" na rys. 4.1. Stan układu po pomiarze jest opisywany przez funkcję falową u_k , będącą stanem (wektorem) własnym obserwabli \hat{A} z jednowymiarowej (brak degeneracji) podprzestrzeni \mathcal{F}_k odpowiadającej zmierzonej wartości własnej. Efekt ten, zachodzący w chwili pomiaru, nazywamy "redukcją" funkcji falowej. Nazwa ta bierze się stąd, że z całej kombinacji liniowej (4.63) "wybrany" został stan odpowiadający rezultatowi pomiaru.

Redukcja funkcji falowej zachodząca w chwili pomiaru jest jednym z najbardziej tajemniczych aspektów mikroświata i do dziś budzi kontrowersje. Jednym z wyjaśnień jest stwierdzenie, że redukcja funkcji falowej zachodzi dlatego, że aparat pomiarowy jest (według naszych założeń) obiektem klasycznym. Nie jest to wyjaśnienie zadowalające, bo wiem nie można wytyczyć granicy pomiędzy "światami" klasycznym, a kwantowym. Pełny kwantowo-mechaniczny opis układu złożonego z badanego układu i z przyrządu pomiarowego jest możliwy, lecz też nie w pełni zadowalający. Jako ciekawostkę można powiedzieć, że Roger Penrose [14] wiąże redukcję funkcji falowej z zupełnie dziś nieznanymi efektami wynikającymi z kwantowej natury oddziaływań grawitacyjnych.

Nie wchodząc w szczegóły toczącej się do dziś dyskusji przyjmujemy redukcję funkcji falowej jako postulat, zresztą dobrze potwierdzony doświadczalnie. Pomiar "niszczy" funkcję falową $\psi(\vec{r}, t)$ (tę sprzed pomiaru) i "ustala" nową $u_k(\vec{r})$, która następnie ewoluje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera, tak jak mówiliśmy o tym w poprzednich rozdziałach.

4.2.3 Postulaty pomiarowe

Powyższa dyskusja (dla przypadku bez degeneracji) pozwala syntetycznie sformułować tzw. pomiarowe postulaty mechaniki kwantowej

1. Jedynymi możliwymi wynikami pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , której od-powiada obserwabla \hat{A} są wartości własne tejże obserwabli.

$$\text{Pomiar } \mathcal{A} \longrightarrow \text{jedna z wartości własnych, np. } a_k. \quad (4.68)$$

2. Założymy, że układ fizyczny jest przygotowany w stanie opisany funkcją falową

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n u_n(\vec{r}), \quad \text{przy czym} \quad \sum_n |C_n|^2 = 1, \quad (4.69)$$

gdzie $C_n = \langle u_n | \psi \rangle$, zaś $u_n(\vec{r})$ to funkcje własne obserwabli \hat{A} .

Prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} otrzymamy wartość własną a_k wynosi

$$P_k = \frac{|C_k|^2}{\sum_n |C_n|^2} = |\langle u_k | \psi \rangle|^2, \quad (4.70)$$

gdzie druga równość wynika z warunku normowania.

3. Po pomiarze, gdy otrzymaliśmy wartość własną a_k obserwabli \hat{A} , następuje redukcja (patrz (4.67) funkcji falowej – do funkcji własnej $u_k(\vec{r})$ odpowiadającej zmierzonej wartości a_k .

Warto w tym miejscu poczynić pewne dodatkowe uwagi. Punkt pierwszy powyższego postulatu implikuje, że zbiór możliwych wyników pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} nie zależy od tego jaka (przed pomiarem) funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ opisywała stan układu. Zbiór $\{a_k\}$ zależy jedynie od obserwabli \hat{A} – od jej wartości własnych. Konkretnie własności obserwabli charakteryzujących dany układ fizyczny zależą od jego natury (czy też struktury), a nie od tego jaka jest jego aktualna funkcja falowa. Z drugiej strony, prawdopodobieństwa (4.70) otrzymania konkretnej wartości a_k zależą już od ψ poprzez amplitudę $C_k = \langle u_k | \psi \rangle$.

Zauważmy także, że jeśli układ fizyczny został przygotowany w stanie własnym obserwabli \hat{A} , to jest gdy w kombinacji (4.63) mamy $C_n = \delta_{nk}$, czyli gdy $\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r})$, wówczas w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} otrzymamy wartość a_k z prawdopodobieństwem równym jedności. Oczywiście po pomiarze stan ten pozostaje niezmieniony – redukcja funkcji falowej jest trywialna. Wnioskujemy stąd, że jeśli nastąpiła faktyczna redukcja $\psi \rightarrow u_k$, to "szybki" (co oznacza, że "nie zdąży" zadziałać schrödigerowska ewolucja czasowa) następny pomiar ponownie da ten sam wynik a_k .

4.2.4 Efekty interferencyjne

Wspominaliśmy już, że w zasadzie można funkcję falową pomnożyć przez dowolną liczbę $\alpha \in \mathbb{C}$, co nie ma wpływu na przewidywania fizyczne (prawdopodobieństwa). Podkreślamy jednak wielokrotnie, że wygodnie i sensownie jest normować funkcje falowe. Uwagi te dotyczą również mnożnika $\alpha = e^{i\phi}$, $\phi \in \mathbb{R}$. Funkcje falowe ψ oraz $e^{i\phi}\psi$ można utożsamić – czynnik $e^{i\phi}$ o jednostkowym module nie ma znaczenia fizycznego. Mówimy więc, że globalny czynnik fazowy (tj. czynnik $e^{i\phi}$) może być wybrany dowolnie. Inaczej rzecz się ma z tzw. fazą względną. Wyjaśnimy teraz o co tu chodzi.

Niech ψ_1 i ψ_2 oznaczają dwie funkcje falowe, o których zakładamy, że są

- unormowane, tj. $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$,
 - ortogonalne, tj. $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$.
- (4.71)

Mogą to być np. dwie funkcje własne pewnej obserwabli \hat{B} odpowiadające różnym wartościom własnym $b_1 \neq b_2$. W zasadzie (jak mówiliśmy wyżej) funkcje ψ_j oraz $e^{i\phi_j}\psi_j$ (dla $j = 1, 2$) reprezentują ten sam stan fizyczny. Rzeczywiście tak jest, gdy rozpatrujemy te funkcje oddzielnie.

Zbudujmy jednak superpozycję (kombinację liniową)

$$\Psi = \alpha_1 e^{i\phi_1} \psi_1 + \alpha_2 e^{i\phi_2} \psi_2, \quad (4.72)$$

gdzie liczby $\alpha_1, \alpha_2, \phi_1, \phi_2 \in \mathbb{R}$. Aby ustalić terminologię, przepiszmy tę superpozycję tak

$$\Psi = e^{i\phi_1} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 e^{i\chi} \psi_2), \quad (4.73)$$

gdzie ϕ_1 nazwiemy fazą globalną, zaś $\chi = \phi_2 - \phi_1$ fazą względną. Zbadajmy normowanie, to znaczy iloczyn skalarny

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \left\langle e^{i\phi_1} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 e^{i\chi} \psi_2) \middle| e^{i\phi_1} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 e^{i\chi} \psi_2) \right\rangle. \quad (4.74)$$

Na mocy własności iloczywu skalarnego widzimy, że z pierwszego członu "wypada" $e^{-i\phi_1}$, a z drugiego $e^{i\phi_1}$ – zatem globalne czynniki fazowe znoszą się. Rozpisując starannie pozostałe przyczynki otrzymujemy

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \alpha_1^2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \alpha_1 \alpha_2 e^{i\chi} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \alpha_1 \alpha_2 e^{-i\chi} \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle + \alpha_2^2 \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle. \quad (4.75)$$

Dzięki przyjętym założeniom stwierdzamy, że drugi i trzeci składnik znikają, zatem

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \alpha_1^2 + \alpha_2^2, \quad (4.76)$$

co stanowi warunek normowania (jest to szczególny przypadek relacji (4.60) lub (4.69), który nie zależy ani od fazy globalnej, ani względnej).

Jeśli w stanie opisanyim tą superpozycją dokonamy pomiaru wielkości \mathcal{B} , to prawdopodobieństwo uzyskania wartości b_1 i b_2 wynoszą odpowiednio (według postulatu (4.70))

$$\begin{aligned} P(b_j) &= |\langle \psi_j | \Psi \rangle|^2 = \left| \left\langle \psi_j \left| e^{i\phi_1} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 e^{i\chi} \psi_2) \right. \right\rangle \right|^2 \\ &= \alpha_1^2 |\langle \psi_j | \psi_1 \rangle|^2 + \alpha_2^2 |\langle \psi_j | \psi_2 \rangle|^2 \\ &= \alpha_1^2 \delta_{j1} + \alpha_2^2 \delta_{j2}, \end{aligned} \quad (4.77)$$

bowiem $|e^{i\chi}| = |e^{i\phi_1}| = 1$. Możemy więc powiedzieć, że z prawdopodobieństwem α_1^2 zmierzyliśmy b_1 , a b_2 z prawdopodobieństwem α_2^2 . Mówimy żargonowo (choć nieprawidłowo), że nasz układ jest w stanie ψ_1 lub ψ_2 z prawdopodobieństwami α_1^2 oraz α_2^2 , odpowiednio.

Niech teraz \hat{A} będzie inną obserwablą, która ma wartości własne a_n (dla prostoty, niezdegenerowane) i odpowiednie (unormowane i ortogonalne) wektory (funkcje) własne u_n . Jeśli nasz układ fizyczny jest w którymś ze stanów ψ_j , to na mocy relacji (4.69) prawdopodobieństwo uzyskania wyniku pomiarowego a_n wynosi: $P_j(a_n) = |\langle u_n | \psi_j \rangle|^2$.

Co będzie w przypadku omówionej wyżej superpozycji Ψ ? Co możemy powiedzieć o prawdopodobieństwie $P_\Psi(a_n) = |\langle u_n | \Psi \rangle|^2$. Podstawiamy więc Ψ według (4.73) i obliczamy

$$P_\Psi(a_n) = \left| \left\langle u_n \left| e^{i\phi_1} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 e^{i\chi} \psi_2) \right. \right\rangle \right|^2. \quad (4.78)$$

Czynnik $e^{i\phi_1}$ można wyłączyć (liniowość iloczynu skalarnego), a jego moduł jest równy 1. Ponownie przekonujemy się, że faza globalna nie ma znaczenia. Idąc dalej, mamy

$$P_\Psi(a_n) = \left| \alpha_1 \langle u_n | \psi_1 \rangle + \alpha_2 e^{i\chi} \langle u_n | \psi_2 \rangle \right|^2. \quad (4.79)$$

Obliczenia kwadratu modułu sumy dwóch liczb zespolonych jest proste. W rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} P(a_n) &= |\alpha_1|^2 |\langle u_n | \psi_1 \rangle|^2 + |\alpha_2|^2 |\langle u_n | \psi_2 \rangle|^2 + 2\alpha_1\alpha_2 \operatorname{Re} \left\{ e^{i\chi} \langle u_n | \psi_1 \rangle^* \langle u_n | \psi_2 \rangle \right\} \\ &= |\alpha_1|^2 P_1(a_n) + |\alpha_2|^2 P_2(a_n) + 2\alpha_1\alpha_2 \operatorname{Re} \left\{ e^{i\chi} \langle u_n | \psi_1 \rangle^* \langle u_n | \psi_2 \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Uzyskaliśmy więc dość skomplikowane wyrażenie zawierające ewidentny człon interferencyjny, który zależy nie tylko od liczb α_j , ale także od względnej fazy pomiędzy składnikami superpozycji. Obecność członu interferencyjnego jest charakterystyczna dla mechaniki kwantowej. Jednocześnie, omówiony przykład dobrze ilustruje fakt, że faza globalna funkcji falowej jest bez znaczenia (można ją wybrać w sposób dowolny), natomiast faza względna ma znaczenie zasadnicze i w żadnym wypadku nie wolno o niej zapominać.

Na zakończenie tej dyskusji omówimy różnicę pomiędzy superpozycją (jak w (4.73)), a tak zwaną mieszaniną statystyczną. Wspominaliśmy już, że liczby α_j^2 bywają nazywane prawdopodobieństwami z jakimi w superpozycji Ψ występują stany ψ_j . Jest to nadużycie, niestety dość powszechnie. Zanalizujmy to dokładniej. Rozważmy znów pomiar wielkości

fizycznej \mathcal{A} . Jeśli nasz układ jest w stanie ψ_j , ($j = 1, 2$) z prawdopodobieństwem α_j^2 , a prawdopodobieństwo otrzymania wartości a_n wynosi $P_j(a_n)$, to łączne prawdopodobieństwo otrzymania a_n dane jest jako suma

$$P(a_n) = \alpha_1^2 P_1(a_n) + \alpha_2^2 P_2(a_n), \quad (4.81)$$

bowiem (w rozumieniu statystycznym) układ jest w stanie ψ_1 lub ψ_2 .

Wyrażenie (4.81) jest istotnie inne niż uprzednio otrzymane (4.80). Płynie stąd wniosek, że superpozycja i mieszanina statystyczna to zupełnie różne pojęcia, których nie wolno mylić. Należy więc unikać wspomnianych żargonowych określeń i obliczać prawdopodobieństwa dla superpozycji tak, jak to zrobiliśmy w relacjach (4.78)–(4.80).

Mieszaniny statystyczne można oczywiście uwzględnić w formalizmie mechaniki kwantowej. Prowadzi to do koncepcji operatora gęstości, która jest szczegółowo omówiona w trzeciej części wykładu, tj. w: *Zagadnieniach dodatkowych*.

4.2.5 Przypadek z degeneracją

Przeprowadzona do tej pory dyskusja dotyczyła obserwabli \hat{A} , której wartości własne są niezdegenerowane. Trzeba więc uogólnić naszą analizę na przypadek z degeneracją. Rozkład funkcji falowej na funkcje własne obserwabli \hat{A} ma teraz postać (4.58), przy warunku normowania (4.63). Wygodnie nam będzie posługiwać się nieco zmodyfikowanym zapisem, dlatego relacji napiszemy

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \psi_n(\vec{r}), \quad \text{gdzie} \quad \psi_n(\vec{r}) = \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}(\vec{r}). \quad (4.82)$$

Funkcje $\{\psi_n\}$ są więc kombinacjami liniowymi funkcji własnych obserwabli \hat{A} , które odpowiadają jednej i tej samej wartości własnej a_n . Możemy je interpretować jako "składowe" (rzuty) pełnej funkcji falowej, leżące w g_n -wymiarowych podprzestrzeniach \mathcal{F}_n przestrzeni \mathcal{F} . Każda z funkcji $\{\psi_n\}$ jest funkcją własną obserwabli \hat{A} , to jest spełnia relację $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ i to niezależnie od wartości współczynników kombinacji (druga część (4.82)). Wynika to z własności (4.56) wektorów własnych operatorów. Co więcej, funkcje takie odpowiadające dwóm różnym wartościom własnym są ortogonalne

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}. \quad (4.83)$$

Dowód przeprowadzamy metodą taką samą w stwierdzeniu (4.50). Zwróćmy ponadto uwagę, że funkcje $\psi_n(\vec{r})$ nie są na ogół unormowane.

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

$$P_k = \frac{|\langle \psi_k | \psi \rangle|^2}{\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |C_n^{i_n}|^2} = \frac{|\langle \psi_k | \psi_k \rangle|^2}{\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |C_n^{i_n}|^2}. \quad (4.84)$$

Równość iloczynów skalarnych $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \psi_k | \psi \rangle$ wynika z ortogonalności wektorów ψ_m o różnych indeksach. Istotnie

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \psi \rangle &= \sum_{i_k=1}^{g_k} (C_k^{i_k})^* \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} \langle u_k^{i_k} | u_n^{i_n} \rangle \\ &= \sum_{i_k=1}^{g_k} \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} (C_k^{i_k})^* C_n^{i_n} \delta_{kn} \delta_{i_k i_n} = \sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2 = \langle \psi_k | \psi_k \rangle. \end{aligned} \quad (4.85)$$

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

$$P_k = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2}{\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |C_n^{i_n}|^2} = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} |\langle u_k^{i_k} | \psi \rangle|^2}{\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |\langle u_n^{i_n} | \psi \rangle|^2} = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} |\langle u_k^{i_k} | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2}, \quad (4.86)$$

gdzie ponownie można pominąć mianownik, jako równy jedności ze względu na normowanie funkcji falowej ψ . Otrzymane prawdopodobieństwo (4.86) ewidentnie stanowi uogólnienie wzoru (4.65), do którego się redukuje, gdy przy braku degeneracji "odpada" suma po indeksie i_k . Suma wszystkich uzyskanych tu prawdopodobieństw jest równa jedności, tak samo jak w przypadku bez degeneracji (wynika to z warunku normowania funkcji falowej).

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} u_n^{i_n}(\vec{r}) \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} \psi'(\vec{r}) = \frac{\psi_k(\vec{r})}{\|\psi_k\|}, \quad (4.87)$$

gdzie jawnie normujemy zredukowaną funkcję falową. Ponieważ $\|\psi_k\|^2 = \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \psi_k | \psi \rangle$, więc podstawiając (4.82) i (4.85) do powyższego, dostajemy

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} \psi'(\vec{r}) = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} C_k^{i_k} u_k^{i_k}(\vec{r})}{\sqrt{\sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2}} = \frac{\sum_{i_k=1}^{g_k} u_k^{i_k}(\vec{r}) \langle u_k^{i_k} | \psi \rangle}{\sqrt{\sum_{i_k=1}^{g_k} |C_k^{i_k}|^2}}. \quad (4.88)$$

Tym razem mianownik jest potrzebny, bo ψ_k nie była unormowana. Podsumowując stwierdzamy, że stan układu tuż po pomiarze jest stanem własnym obserwabli \hat{A} z wartością własną a_k . Podkreślimy jednak, że nie jest dowolny wektor z podprzestrzeni \mathcal{F}_k , lecz "część" wektora ψ (sprzed pomiaru) leżąca w \mathcal{F}_k i potem unormowana. Zauważmy jeszcze, że przehodząc we wzorze (4.88) do przypadku niezdegenerowanego ($g_n = 1$, indeks i_n zbyteczny) otrzymujemy

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} \psi'(\vec{r}) = \frac{C_k u_k(\vec{r})}{|C_k|} = e^{i \text{Arg}(C_k)} u_k(\vec{r}), \quad (4.89)$$

co różni się od formuły (4.67) jedynie globalnym czynnikiem fazowym o module równym 1. Czynnik ten nie ma znaczenia fizycznego, więc przewidywania fizyczne wynikające z (4.67) i z powyższych relacji są jednakowe.

Aby praktycznie wykorzystać te reguły, trzeba odpowiedzieć na zasadnicze pytanie, jak konstruować obserwabłę (operator) \hat{A} odpowiadający wielkości fizycznej \mathcal{A} . Jeżeli będziemy umieli to zrobić, wówczas (przynajmniej w zasadzie) rozwiążujemy zagadnienie własne dla tego operatora, to jest znajdziemy zbiory $\{a_n\}$ oraz $\{u_n\}$ – wartości i wektory własne. Rozkładając funkcję falową ψ w szereg względem bazy $\{u_n\}$ obliczymy współczynniki $C_n = \langle u_n | \psi \rangle$, czyli amplitudy prawdopodobieństwa. Tym samym możemy obliczyć prawdopodobieństwo (4.65), tego że w wyniku pomiaru uzyskamy dla wielkości fizycznej \mathcal{A} wartość równą a_n . Zanim zajmiemy się odpowiedzią na pytanie, jak skonstruować obserwabłę \hat{A} , rozważmy jeszcze pewne inne zagadnienia ogólne.

4.3 Wartości oczekiwane i dyspersje

4.3.1 Wartości oczekiwane

Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do fizyki klasycznej, nie pozwala przewidywać wyników pojedynczego pomiaru. Nie jesteśmy na ogół w stanie powiedzieć, że wynik pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} da konkretny wynik. Możemy natomiast powiedzieć, że wynik a_k (wartość własną obserwabli \hat{A}) otrzymamy z prawdopodobieństwem P_k (patrz (4.70) lub (4.86)). Wiedząc jak układ jest przygotowany (znając odpowiednią funkcję falową), możemy jedynie obliczać prawdopodobieństwa takich czy innych rezultatów pomiaru. Co więcej, po pomiarze następuje redukcja funkcji falowej i (na ogół) układ przechodzi do stanu innego niż ten, w którym go przygotowano. Tak więc pojedynczy pomiar nie daje informacji o funkcji falowej przed pomiarem, a jedynie o stanie układu po pomiarze, który to stan jest stanem własnym obserwabli odpowiadającym zmierzonej wartości własnej. Wyjątkiem jest sytuacja, gdy układ przed pomiarem został przygotowany w stanie $u_n(\vec{r})$ – jednym ze stanów własnych obserwabli \hat{A} odpowiadającej mierzonej wielkości fizycznej. Pojedynczy pomiar możemy uznać za metodę przygotowania układu fizycznego w określonym stanie wybranej obserwabli.

Jak więc wygląda realistyczna sytuacja pomiarowa pozwalająca wnioskować o funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$ charakteryzującej stan układu zanim dokonaliśmy pomiaru? Ponieważ posługiujemy się pojęciem prawdopodobieństwa, pouczające jest rozważenie sytuacji pomiarowej z punktu widzenia standardowego rachunku prawdopodobieństwa.

Założymy, że wynik a_k pewnego doświadczenia pojawia się z prawdopodobieństwem p_k . Jaki jest średni wynik dużej serii złożonej z $N \gg 1$ pomiarów, w której każdy z wyników a_k otrzymano n_k razy? Najpierw zauważmy, że w oczywisty sposób $\sum_k n_k = N$. Zgodnie z częstocciową interpretacją prawdopodobieństwa możemy napisać $p_k = n_k/N$ (stosunek liczby zdarzeń sprzyjających do ogólnej liczby zdarzeń, co jest słuszne przynajmniej przy $N \rightarrow \infty$). Możemy więc intuicyjnie stwierdzić, że średni wynik pomiarów to

$$\langle a \rangle = \frac{\sum_k a_k n_k}{N} = \sum_k a_k p_k, \quad (4.90)$$

Wracamy teraz do zagadnień mechaniki kwantowej. Rozważmy, dla prostoty, przypadek bez degeneracji. Wielkości fizycznej \mathcal{A} odpowiada obserwabla \hat{A} o wartościach własnych a_n i wektorach własnych u_n stanowiących bazę ortonormalną w przestrzeni funkcji falowych. Stan układu fizycznego opisywany jest (unormowaną) funkcją falową ψ , którą zgodnie z (4.69) możemy rozłożyć w bazie

$$\psi = \sum_n C_n u_n, \quad C_n = \langle u_n | \psi \rangle, \quad \sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (4.91)$$

Przyjmijmy, że mamy bardzo wiele identycznych układów, każdy przygotowany w stanie ψ . W każdym z nich wykonujemy pomiar wielkości \mathcal{A} . Nie możemy przewidzieć dokładnie wyniku pojedynczego pomiaru. Umiemy jedynie stwierdzić, że pomiar taki da wartość a_k z prawdopodobieństwem $P_k = |C_k|^2 = |\langle u_k | \psi \rangle|^2$. Przypomnijmy, że liczba $C_n = \langle u_n | \psi \rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru wielkości \mathcal{A} w układzie przygotowanym stanie ψ zmierzono wartość własną a_n , a po pomiarze (redukcja) układ znalazł się w stanie u_n .

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

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

$$\langle A \rangle = \sum_k a_k P_k. \quad (4.92)$$

Rozważmy tę wielkość, korzystając z wprowadzonych już faktów dotyczących pomiarów i ich prawdopodobieństw. Z postulatu (4.70) otrzymujemy

$$\langle A \rangle = \sum_k a_k P_k = \sum_k a_k |\langle u_k | \psi \rangle|^2 = \sum_k a_k C_k^* C_k, \quad (4.93)$$

gdzie ostatni krok wynika z rozkładu (4.91). Wiemy, że funkcje $\{u_n\}$ tworzą bazę ortonormalną, wobec tego korzystając z własności iloczynu skalarnego mamy

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k \sum_m a_m C_k^* C_m \delta_{km} = \sum_k \sum_m a_m C_k^* C_m \langle u_k | u_m \rangle \\ &= \sum_k \sum_m C_k^* C_m \int_V d^3r u_n^*(\vec{r}) a_m u_m(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.94)$$

Ponieważ $a_m u_m = \hat{A} u_m$, więc z liniowości wyrażeń wynika dalej

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k \sum_m C_k^* C_m \int_V d^3r u_n^*(\vec{r}) (\hat{A} u_m(\vec{r})) \\ &= \int_V d^3r \left(\sum_n C_n^* u_n(\vec{r}) \right) \left(\hat{A} \sum_m C_m u_m(\vec{r}) \right) \end{aligned} \quad (4.95)$$

Rozpoznajemy rozwinięcia (4.91) funkcji falowej i jej sprzężenia. Otrzymujemy więc

$$\langle A \rangle = \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}) (\hat{A} \psi(\vec{r})) = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (4.96)$$

gdzie posłużyliśmy się zapisem (4.30) dla elementu macierzowego operatora. Stwierdzamy więc, że mechanika kwantowa pozwala obliczyć poszukiwaną średnią za pomocą wzoru (przepisu matematycznego) (4.96).

Liczبę (mianowaną) $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ nazywamy wartością oczekiwana wielkości fizycznej A (której odpowiada operator – obserwabla \hat{A}) dla układu fizycznego, którego stan opisuje funkcja falowa ψ . Podkreślimy raz jeszcze, że obliczenia $\langle A \rangle$ dotyczą

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

Zauważmy, że wartość oczekiwana $\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ jest zawsze rzeczywista, co wynika zarówno z powyższego wyprowadzenia, jak i z własności (4.47) operatorów hermitowskich. Po drugie, widzimy, że ważną rolę odgrywa fakt unormowania funkcji falowych, której norma nie pojawia się w mianownikach. I wreszcie zauważmy, że zmiana globalnej fazy funkcji falowej (tj. zamiana $\psi \rightarrow e^{i\phi}\psi$) w żaden sposób nie wpływa na wielkość obliczanej wartości oczekiwanej.

Oczywiście pozostaje problem konstrukcji operatorów hermitowskich – obserwabli odpowiadających wielkościom fizycznym. Aby wykorzystać praktycznie formułę (4.96) trzeba wiedzieć jak operator \hat{A} działa na funkcję falową $\psi(\vec{r})$.

4.3.2 Dyspersje

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

$$\begin{aligned} \sigma^2(A) &= \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle (\hat{A}^2 - 2\langle A \rangle \hat{A} + \langle A \rangle^2) \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2, \end{aligned} \quad (4.97)$$

przy czym $\langle A \rangle \in \mathbb{R}$ jest liczbą komutującą z dowolnym operatorem. Natomiast $\langle A^2 \rangle$ obliczamy korzystając z rozkładu (4.91) i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle A^2 \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \left(\hat{A}^2 \sum_k u_k \langle u_k | \psi \rangle \right) \rangle \\ &= \sum_k \langle u_k | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A}^2 u_k \rangle = \sum_k a_k^2 |\langle u_k | \psi \rangle|^2 = \sum_k a_k^2 |C_k|^2, \end{aligned} \quad (4.98)$$

bowiem z zagadnienia własnego obserwabli \hat{A} wynika, że $\hat{A}^2 u_k = a_k^2 u_k$. Łącząc teraz formuły (4.97), (4.98) i (4.93) dostajemy

$$\sigma^2(A) = \sum_k a_k^2 |C_k|^2 - \left(\sum_k a_k |C_k|^2 \right)^2. \quad (4.99)$$

Dispersja rozkładu wyników pomiarowych jest więc dość skomplikowanym wyrażeniem, które jest nieujemne, co wkrótce ściśle udowodnimy. Sukcesywne pomiary wielkości fizycznej \mathcal{A} w układzie przygotowanym w stanie ψ pozwalają zbudować rozkład prawdopodobieństwa $P_k = |\langle u_k | \psi \rangle|^2$, zaś jego dyspersja $\sigma^2(A)$ dostarcza dalszych informacji o funkcji falowej ψ .

Szczególna sytuacja ma miejsce wtedy, gdy stan ψ układu tuż przed pomiarem jest stanem własnym obserwabli \hat{A} . Oznacza to, zgodnie z (4.91), że $\psi = u_s$, a zatem współczynniki rozkładu spełniają $C_n = \delta_{ns}$. Zachodzi wówczas następujące

Twierdzenie 4.3 *Stan ψ układu jest stanem własnym obserwabli \hat{A} wtedy i tylko wtedy gdy dyspersja $\sigma^2(A)$ zeruje się. Formalnie piszemy*

$$\{ \psi = u_s \} \iff \{ \sigma^2(A) = 0 \}. \quad (4.100)$$

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

Dowód. Założymy najpierw, że $\psi = u_s$, czyli $C_n = \delta_{ns}$. Wówczas we wzorze (4.99) sumy zawierają efektywnie po jednym składniku

$$\sigma^2(A) = \sum_k a_k^2 \delta_{ks} - \left(\sum_k a_k \delta_{ms} \right)^2 = a_s^2 - (a_s)^2 = 0, \quad (4.101)$$

co kończy dowód pierwszej części twierdzenia.

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

$$\| \tilde{A}\psi \|^2 = \langle \tilde{A}\psi | \tilde{A}\psi \rangle = \langle \psi | \tilde{A}^2 \psi \rangle, \quad (4.102)$$

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

$$\begin{aligned} \| \tilde{A}\psi \|^2 &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle A \rangle)(\hat{A} - \langle A \rangle) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - 2\langle A \rangle \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle + \langle A \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle A \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle = \sigma^2(A), \end{aligned} \quad (4.103)$$

co wynika z definicji średnich oraz z normowania stanu ψ . Teraz, z założenia $\sigma^2(A) = 0$. Zatem $\| \tilde{A}\psi \|^2 = 0$. Zerową normę ma tylko wektor zerowy, więc

$$\tilde{A}\psi = 0 \implies \hat{A}\psi = \langle A \rangle \psi. \quad (4.104)$$

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

W dowodzie poprzedniego twierdzenia "ukryty" jest dowód następnego.

Twierdzenie 4.4 *Dispersja dowolnej wielkości fizycznej mierzona w dowolnym stanie układu fizycznego jest zawsze nieujemna.*

$$\sigma^2(A) \geq 0, \quad \text{dla każdej obserwabli } \hat{A}. \quad (4.105)$$

Dowód. We wzorze (4.103) pokazaliśmy, że $\sigma^2(A) = \|\tilde{A}\psi\|^2$. Norma dowolnego wektora jest nieujemna, co kończy dowód. ■

Jeśli funkcja falowa układu jest superpozycją stanów własnych obserwabli odpowiadających różnym wartościami własnym (czyli nie spełnia założenia twierdzenia (4.100)), to wówczas dyspersja $\sigma^2(A) > 0$. Mówimy wtedy, że wielkość fizyczna, której odpowiada obserwabla \hat{A} nie ma dobrze określonej wartości, bowiem możliwe są różne wyniki pomiarów (z różnymi prawdopodobieństwami).

4.4 Konstrukcja operatorów – obserwabli

4.4.1 Operatory położenia i pędu

Aby przeprowadzić konkretne obliczenia (np. wartości oczekiwanych) musimy wiedzieć, jak operator przypisany danej wielkości fizycznej działa na funkcje falowe. Innymi słowy, potrzebny nam jest przepis określający konstrukcję operatorów. Przepisy takie można wprowadzać w bardzo ogólny i dość abstrakcyjny sposób. Przykłady takiego postępowania omówimy w dalszych rozdziałach. Na obecnym etapie budowy formalizmu mechaniki kwantowej przyjmiemy dwa poniższe przyporządkowania jako postulaty.

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

$$\hat{X}_j : \psi(\vec{r}) \longrightarrow \hat{X}_j \psi(\vec{r}) = x_j \psi(\vec{r}), \quad j = 1, 2, 3. \quad (4.106)$$

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

$$\hat{\mathbf{R}} = \vec{r}, \quad (4.107)$$

czyli po prostu utożsamiamy operator ze zmienną przestrzenną.

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

$$\hat{P}_j : \psi(\vec{r}) \longrightarrow \hat{P}_j \psi(\vec{r}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{r}). \quad (4.108)$$

Zgodnie z twierdzeniem (4.45) jest to operator hermitowski. Zwróćmy uwagę, że w tej chwili formalizujemy intuicyjne przypuszczenie (2.16b).

Należy podkreślić, że mówimy tu o **operatorach** położenia i pędu, a nie o położeniu i pędzie cząstki. Mechanika kwantowa nie może nam powiedzieć, jakie jest położenie czy pęd cząstki. Jedyne co możemy orzec (na mocy relacji (4.96)) to to, że dla cząstki znajdującej się w stanie opisywanym funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$ wartości oczekiwane położenia i pędu wynoszą odpowiednio

$$\langle \vec{r} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t), \quad (4.109a)$$

$$\langle \vec{p} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \left[-i\hbar \nabla \psi(\vec{r}, t) \right]. \quad (4.109b)$$

Jedną z zasadniczych cech mechaniki kwantowej, całkowicie odmienną od fizyki klasycznej jest to, że observable–operatory nie są przemienne – nie komutują. W oparciu o twierdzenie (4.23) i definicje (4.106), (4.108), możemy napisać kanoniczną relację komutacyjną dla operatorów położenia i pędów

$$[\hat{X}_j, \hat{P}_k] = i\hbar\delta_{jk}. \quad (4.110)$$

W dalszych rozdziałach rozwiniemy formalizm mechaniki kwantowej, w ramach którego pokażemy, że przedstawione tu rozumowanie można odwrócić. Chodzi o to, że jako postulat można przyjąć relację komutacyjną (4.110), a z niej wyprowadzić definicje (4.106) i (4.108), co odbierze im status postulatów.

Umowa terminologiczna

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

- $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ – gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w sąsiedztwie punktu $\vec{r} \in \mathcal{V}$ (por. (2.23) i jego dyskusja);
- $\langle \vec{r} \rangle$ – wartość oczekiwana (4.109a) określająca średnią wartość zmierzonego położenia cząstki (pomiar wielokrotny).

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

4.4.2 Zasada odpowiedniości

W mechanice klasycznej stan układu fizycznego jest określony przez podanie współrzędnych i pędów uogólnionych (zmiennych kanonicznych) $\{q_i(t), p_i(t)\}$ w funkcji czasu. Wielkości te ewoluują w czasie zgodnie z hamiltonowskimi równaniami ruchu. Wielkości fizyczne charakteryzujące układ (np. energia, pęd kinetyczny, moment pędu, itp.) są zbudowane

jako pewne funkcje zmiennych kanonicznych. Na gruncie klasycznym potrafimy (dla jednej cząstki) zbudować funkcję $\mathcal{A}_{kl} = \mathcal{A}_{kl}(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl}, t)$ (gdzie indeks "kl" oznacza *klasyczny*), która odpowiada jakiejś wielkości fizycznej. Ponieważ wiemy jak tworzyć funkcje operatorów (por. (4.42)), więc nasuwa się myśl, aby w klasycznej funkcji \mathcal{A}_{kl} zamienić $\vec{r}_{kl} \rightarrow \hat{\mathbf{R}}$ oraz $\vec{p}_{kl} \rightarrow \hat{\mathbf{P}}$, co pozwoliłoby dostać pewien operator. Natrafiamy jednak od razu na dwie trudności.

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

$$\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}} = \hat{X}_k \hat{P}_k - \hat{P}_k \hat{X}_k = i\hbar \delta_{kk} = 3i\hbar. \quad (4.111)$$

Wynika to z relacji komutacyjnej (4.110) i z faktu, że $\delta_{kk} = 3$, co jest konsekwencją umowy sumacyjnej. Co gorsza, iloczyn operatorów $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}$ nie jest hermitowski, bowiem

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}})^\dagger &= (\hat{X} \hat{P}_x + \hat{Y} \hat{P}_y + \hat{Z} \hat{P}_z)^\dagger \\ &= \hat{P}_x \hat{X} + \hat{P}_y \hat{Y} + \hat{P}_z \hat{Z} = \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}} \neq \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}. \end{aligned} \quad (4.112)$$

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

Można uniknąć tych trudności przez przyjęcie następujących założeń.

1. Klasyczną wielkość \mathcal{A}_{kl} budujemy we współrzędnych kartezjańskich i wtedy stosujemy podstawienia (4.106) i (4.108) tworząc w ten sposób operator kwantowo-mechaniczny.
2. W razie potrzeby stosujemy procedurę symetryzacyjną. Aby wyjaśnić, na czym to polega, zilustrujemy ją przykładem

$$\vec{r}_{kl} \cdot \vec{p}_{kl} \longrightarrow \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{R}}). \quad (4.113)$$

Wobec relacji (4.112) operator po prawej jest ewidentnie hermitowski, może więc być obserwablą – odpowiadać wielkości fizycznej.

W świetle tych uwag, formułujemy zasadę odpowiedniości, zwaną też czasami zasadą kwantowania.

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

$$\vec{r}_{kl} \longrightarrow \hat{\mathbf{R}} = \vec{r}, \quad \vec{p}_{kl} \longrightarrow \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \nabla, \quad (4.114)$$

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

W zasadzie można formułować zasadę odpowiedniości w sposób bardziej ogólny – niezależny od układu współrzędnych. Podejście takie jest jednak znacznie bardziej skomplikowane (odpowiednie relacje nie byłyby takie proste jak (4.114)). Zyskując na elegancji matematycznej niewiele byśmy zyskali na fizycznym zrozumieniu teorii.

Na zakończenie podkreślamy, że

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

4.4.3 Hamiltonian cząstki

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

$$H_{kl} = \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{r}_{kl}, t), \quad (4.115)$$

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

Przechodząc do mechaniki kwantowej, stwierdzamy, że wielkości fizycznej jaką jest energia odpowiadać będzie operator Hamiltona, który dla jednej cząstki ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{R}}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t). \quad (4.116)$$

Wynik ten, uzyskany w oparciu o zasadę odpowiedniości oczywiście w pełni pokrywa się z postulowaną relacją (2.6), którą później uzasadniliśmy (patrz (2.9)–(2.19)). Wspominaliśmy już także, że powyższe równanie Schrödingera jest przypadkiem szczególnym równania

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t), \quad (4.117)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem energii (hamiltonianem) dowolnego układu fizycznego, który trzeba skonstruować za pomocą zasadysy odpowiedniości. Podkreślamy raz jeszcze, że relacja (4.117) jest postulatem mechaniki kwantowej, zaś (4.116) to jego szczególne zastosowanie.

4.5 Nawiasy Poissona i relacje komutacyjne. Metoda kwantowania

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

$$\{A_{kl}, B_{kl}\}_P = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial A_{kl}}{\partial q_j} \frac{\partial B_{kl}}{\partial p_j} - \frac{\partial B_{kl}}{\partial q_j} \frac{\partial A_{kl}}{\partial p_j} \right) \quad (4.118)$$

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

$$\{A_{kl}, B_{kl}\}_P \xrightarrow{\text{kwantowanie}} \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (4.119)$$

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

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

$$\{x_k, x_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j} \frac{\partial x_m}{\partial p_j} - \frac{\partial x_m}{\partial x_j} \frac{\partial x_k}{\partial p_j} \right) = 0, \quad (4.120a)$$

$$\{p_k, p_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial p_k}{\partial x_j} \frac{\partial p_m}{\partial p_j} - \frac{\partial p_m}{\partial x_j} \frac{\partial p_k}{\partial p_j} \right) = 0, \quad (4.120b)$$

$$\{x_k, p_m\}_P = \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j} \frac{\partial p_m}{\partial p_j} - \frac{\partial p_m}{\partial x_j} \frac{\partial x_k}{\partial p_j} \right) = \delta_{km}. \quad (4.120c)$$

W myśl reguły (4.119) klasyczne nawiasy Poissona przechodzą w związki komutacyjne dla operatorów położenia i pędu

$$[\hat{X}_k, \hat{X}_m] = 0, \quad [\hat{P}_k, \hat{P}_m] = 0, \quad [\hat{X}_k, \hat{P}_m] = i\hbar\delta_{km}. \quad (4.121)$$

Ostatnia z nich jest identyczna z relacją (4.110), która wynikła z konkretnej postaci operatorów \hat{X}_k oraz \hat{P}_m i ma charakter ogólniejszy, bo nie zależy od postaci występujących

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

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

Warto zwrócić uwagę, że rezultaty ostatniego kroku (tj. postać operatorów) zależą od doboru przestrzeni Hilberta. W dalszych rozdziałach podamy przykłady takiej właśnie procedury. W szczególności, trzecia relacja (4.121) zastosowana do operatorów położenia i pędu w odpowiednio dobranej przestrzeni funkcji falowych doprowadzi nas do uprzednio postulowanych odpowiedniości (4.106) i (4.108). Omówimy i inne przykłady, w których relacje komutacyjne posłużą jako punkt wyjścia do konstrukcji operatorów – obserwabli.

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

* * * * *

Rozdział 5

Równanie Schrödingera

W poprzednich rozdziałach postulowaliśmy równanie Schrödingera, które określa ewolucję (dynamikę) funkcji falowej [dla jednej cząstki równanie (2.6) i ogólniejsze (2.22)]. Po wprowadzeniu zasadniczych koncepcji mechaniki kwantowej dysponujemy narzędziami umożliwiającymi dyskusję różnorodnych, a bardzo ważnych, wniosków płynących z równania Schrödingera, które tutaj zapiszemy w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \quad (5.1)$$

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

5.1 Zachowanie normy wektora stanu – funkcji falowej

Dyskutując probabilistyczną interpretację funkcji falowej wprowadziliśmy pojęcia gęstości prawdopodobieństwa $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ i prądu (2.40). Za pomocą równania Schrödingera dla jednej cząstki wyprowadziliśmy równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa (2.41), a także wykazaliśmy, że norma funkcji falowej jest stała w czasie (patrz (2.45)). Udowodnimy teraz fakt ogólniejszy. Równanie Schrödingera z dowolnym (a nie tylko jednocząstkowym (2.6) lub (2.20) hamiltonianem zachowuje normę funkcji falowej, to jest $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \text{const}$. Innymi słowy norma nie zależy od czasu. Dowolna funkcja falowa (stan układu fizycznego) raz unormowana do jedności (na przykład w chwili początkowej), pozostaje unormowana w dowolnej innej chwili czasu. Pokażemy, że jest to konsekwencją hermitowskości hamiltonianu. Aby wykazać to stwierdzenie, rozważymy sprzążone równa-

nie Schrödingera, tj. równanie hermitowsko sprzężone do (5.1):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) = \hat{H}^\dagger \psi^*(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi^*(\vec{r}, t) \quad (5.2)$$

bo $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Nie ma znaczenia, czy \hat{H} jest jawnie zależny od czasu, czy też nie. Korzystając z reguł różniczkowania badamy teraz pochodną kwadratu normy. Z powyższych równań otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 &= \int d\vec{r} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \int d\vec{r} \left[(\hat{H} \psi^*) \psi - \psi^* (\hat{H} \psi) \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} [\langle \hat{H} \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle] = \frac{i}{\hbar} [\langle \psi | \hat{H}^\dagger \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle], \end{aligned} \quad (5.3)$$

gdzie przedostatni krok wynika z definicji iloczynu skalarnego, zaś ostatni z reguł sprzęgania hermitowskiego. Hermitowskość hamiltonianu prowadzi do wniosku, że

$$\frac{\partial}{\partial t} \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = 0. \quad (5.4)$$

A zatem $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2 = \text{const.} = \|\psi(\vec{r}, t_0)\|^2$ czyli unormowana funkcja falowa ewoluująca zgodnie z równaniem Schrödingera pozostaje zawsze unormowana. Dzięki temu możemy łatwo utrzymać probabilistyczną interpretację funkcji falowej. Stwierdzenie to odzwierciedla fakt, że cząstki nie giną, więc prawdopodobieństwo ich znalezienia w całej dostępczej przestrzeni jest zawsze równe 1, co wydaje się być intuicyjnie oczywiste.

Z faktu zachowania normy funkcji falowej nie wynika, że lokalna gęstość prawdopodobieństwa $\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest też stała (pamiętajmy, że \vec{r} symbolizuje, o ile to potrzebne, zbiór zmiennych dla wielu (kilku) cząstek). Wręcz odwrotnie, spodziewamy się, że skoro cząstka może się poruszać, to prawdopodobieństwo znalezienia jej w różnych częściach dostępnego obszaru będzie się w czasie zmieniać. Innymi słowy, prawdopodobieństwo "przelewa" się z jednego podobszaru do drugiego. W przypadku jednej cząstki ilustruje to prawo zachowania prądu prawdopodobieństwa (2.41) lub (2.42). Uogólnienia tego prawa na przypadek wielu cząstek nie będziemy badać. Poprzestaniemy na wynikach dla jednej cząstki, a zatem nie ma potrzeby powtarzać rozważań z rozdziału 2.

5.2 Równanie Schrödingera dla układu konserwatywnego

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

$$\hat{H} = H_{kl}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}) = H_{kl}(\vec{r}, -i\hbar \nabla), \quad (5.5)$$

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

Jak wiemy z dyskusji w rozdziale 3 (patrz (3.7)) funkcja falowa (dla hamiltonianu niezależnego od czasu) wyraża się jako iloczyn

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(\vec{r}), \quad (5.6)$$

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

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}), \quad (5.7)$$

i musi być unormowana $\|\varphi\| = 1$. Równanie powyższe jest zagadnieniem własnym dla operatora Hamiltona $\hat{H} = H(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla})$ i stanowi stacjonarne równanie Schrödingera. Funkcję falową (stan kwantowo-mechaniczny) $\psi(\vec{r}, t)$ określony równaniem (5.6) nazwiemy stanem stacjonarnym.

Konkretna postać równania (5.7) oczywiście zależy od postaci hamiltonianu, a więc od tego z jakim układem fizycznym mamy do czynienia. W dalszym ciągu wykładu rozważymy przykłady układów konserwatywnych, dla których będziemy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera, tj. zagadnienie własne dla odpowiedniego hamiltonianu. Tutaj zaś przedstawimy pewne ogólne własności tego równania.

Twierdzenie 5.1 *Jeśli stan układu zachowawczego jest stanem stacjonarnym, to wartość oczekiwana energii jest stała w czasie. To znaczy*

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \text{const.}, \quad \text{dla stanu stacjonarnego } \psi(\vec{r}, t). \quad (5.8)$$

Dowód. Ponieważ układ jest z założenia konserwatywny, więc hamiltonian nie zależy od czasu. Na mocy (5.6) mamy więc

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) = \int d\vec{r} e^{iE(t-t_0)/\hbar} \varphi^*(\vec{r}) \hat{H} e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \varphi(\vec{r}) \\ &= \int d\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi(\vec{r}), \end{aligned} \quad (5.9)$$

bowiem człon wykładnicze, jako liczby zespolone komutujące z operatorami i funkcjami, znoszą się. Widzimy, że wartość oczekiwana energii nie zależy od czasu, czyli jest stała. ■

5.2.1 Ewolucja w czasie

Rozważymy tu dokładnie problem sygnalizowany już w rozdziale 3. Posługując się intuicyjnym rozumowaniem i zasadą superpozycji twierdziliśmy, że funkcja falowa (3.10) przedstawia ogólną postać funkcji falowej dla układów konserwatywnych. Tutaj uzasadnimy i ściśle wyprowadzimy omawianą funkcję falową, a także omówimy pewne jej własności.

Założenia w punkcie wyjścia naszych rozważań są następujące.

- Badamy równanie Schrödingera (5.1) z czasem.
- Znana jest początkowa funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t_0) \equiv \psi_0(\vec{r})$, która jest unormowana do jedności.
- Znane są rozwiązania zagadnienia własnego dla hamiltonianu

$$\hat{H} u_{n\alpha}(\vec{r}) = E_n u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (5.10)$$

gdzie dodatkowy indeks α uwzględnia możliwość degeneracji.

- Hamiltonian \hat{H} jest obserwablą, więc jego funkcje własne spełniają relacje ortonormalności i zupełności

$$\langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_n \sum_{\alpha} u_{n\alpha}^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5.11)$$

i tworzą niezależną od czasu bazę w przestrzeni funkcji falowych badanego układu.

Dowolną funkcję falową, a więc także rozwiązanie równania Schrödingera $\psi(\vec{r}, t)$ można rozłożyć w bazie. Poszukiwane rozwiązanie możemy więc zapisać tak

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (5.12)$$

gdzie cała informacja o zależności od czasu jest zawarta we współczynnikach $c_{n\alpha}(t)$. Konstrukcja powyższej funkcji falowej sprowadza się więc do znalezienia tych współczynników. Aby je obliczyć podstawiamy rozkład (5.12) do równania Schrödingera (5.1)). Korzystając z liniowości hamiltonianu \hat{H} otrzymujemy

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} u_{n\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t) \hat{H} u_{n\alpha}(\vec{r}) = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (5.13)$$

Mnożymy teraz obustronnie przez $u_{m\beta}^*(\vec{r})$, całkujemy po $d\vec{r}$, czyli tworzymy iloczyny skalarse. Zatem mamy

$$i\hbar \sum_{n,\alpha} \frac{d c_{n\alpha}(t)}{dt} \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = \sum_{n,\alpha} E_n c_{n\alpha}(t) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle. \quad (5.14)$$

Na mocy relacji ortonormalności (5.11) iloczyny skalarne produkują delta Kroneckera i sumy redukują się do pojedynczych składników. W ten sposób otrzymujemy

$$\frac{d c_{m\beta}(t)}{dt} = - \frac{i E_n}{\hbar} c_{m\beta}(t). \quad (5.15)$$

Zwróćmy uwagę, że równanie to moglibyśmy otrzymać od razu z (5.13) odwołując się do jednoznaczności przedstawienia wektorów (funkcji) w bazie. Całkowanie równania (5.15) jest proste (zmienne się rozdzielają). Wynik jest następujący

$$c_{m\beta}(t) = c_{m\beta}(t_0) e^{-i E_n (t - t_0) / \hbar}. \quad (5.16)$$

Współczynniki $c_{m\beta}(t_0)$ oczywiście zależą od warunku początkowego i zaraz je wyznaczamy.

Uzyskany wynik podstawiamy do postulowanego rozwiązania (5.12) i mamy

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}). \quad (5.17)$$

Powyzszy rozkład jest analogiczny do uzyskanego uprzednio (3.10) i stanowi jego uzasadnienie. Dla chwili początkowej, z (5.17) wynika, że

$$\psi_0(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, t_0) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) u_{n\alpha}(\vec{r}). \quad (5.18)$$

Ponownie mnożymy obustronnie z lewej przez $u_{m\beta}^*(\vec{r})$ i całkując po $d\vec{r}$ dostajemy iloczyny skalarne

$$\langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}(t_0) \langle u_{m\beta} | u_{n\alpha} \rangle = c_{m\beta}(t_0), \quad (5.19)$$

gdzie ostatni krok wynika z relacji ortonormalności (5.11). Podstawiając do (5.18), uzyskujemy

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}), \quad (5.20)$$

Jest to właśnie poszukiwane rozwiązanie równania Schrödingera dla układu zachowawczego.

Wyniki te pozwalają nakreślić ogólną procedurę rozwiązywania równania Schrödingera dla układów zachowawczych (z hamiltonianem niezależnym jawnie od czasu).

1. Najpierw musimy rozwiązać równanie stacjonarne (5.10), czyli znaleźć energie własne i odpowiednie funkcje własne hamiltonianu tworzące bazę w przestrzeni funkcji falowych układu.
2. Trzeba znaleźć współczynniki $c_{n\alpha}(t_0)$ według wzoru (5.19).
3. Ostatni krok to konstrukcja rozwiązania w oparciu o formułę (5.20).

Oczywiście najistotniejszy (i technicznie najtrudniejszy) jest krok pierwszy. Dlatego też stacjonarnemu równaniu Schrödingera poświęcimy najwięcej uwagi. Można bowiem powiedzieć, że rozwiązania stacjonarne (energie i funkcje własne hamiltonianu) stanowią o strukturze układu fizycznego. Znajomość tych rozwiązań pozwala stosunkowo prosto wykonać pozostałe kroki.

5.2.2 Normowanie funkcji falowej (5.20)

Udowodniliśmy już, że równanie Schrödingera zachowuje normę funkcji falowej i to niezależnie od tego czy hamiltonian jest, czy też nie jest funkcją czasu. Mimo to, zrobimy proste ćwiczenie rachunkowe, w którym wykażemy, że funkcja falowa (5.20) jest rzeczywiście

unormowana. W wyrażeniu tym, czynniki $\langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle$ oraz $\exp[-iE_n(t - t_0)/\hbar]$ to zwykłe liczby zespolone. Dlatego obliczenie iloczynu skalarnego nie jest trudne

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \langle \psi(\vec{r}, t) | \psi(\vec{r}, t) \rangle \\ &= \sum_{n,\alpha} \sum_{m,\beta} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle^* \langle u_{m\beta} | \psi_0 \rangle e^{i(E_n - E_m)(t - t_0)/\hbar} \langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle, \end{aligned} \quad (5.21)$$

gdzie liczby można "wyjąć" z iloczynu skalarnego (pamiętając o antyliniowości w pierwszym składniku). Z ortonormalności (5.11) wynika, że suma staje się pojedyncza

$$\|\psi\|^2 = \sum_{n,\alpha} \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle^* \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle = \sum_{n,\alpha} \langle \psi_0 | u_{n\alpha} \rangle \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle. \quad (5.22)$$

Przedstawimy teraz rozumowanie, z którego będziemy wielokrotnie korzystać. Dlatego też przeprowadzimy je starannie, aby móc się do niego odwoływać. W powyższej relacji rozpiszemy jawnie iloczyny skalarnie

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \sum_{n,\alpha} \int_{\mathcal{V}} d\vec{r} \psi_0^*(\vec{r}) u_{n\alpha}(\vec{r}) \int_{\mathcal{V}} d\vec{r}' u_{n\alpha}^*(\vec{r}') \psi_0(\vec{r}') \\ &= \int_{\mathcal{V}} d\vec{r} \int_{\mathcal{V}} d\vec{r}' \psi_0^*(\vec{r}) \left[\sum_{n,\alpha} u_{n\alpha}^*(\vec{r}') u_{n\alpha}(\vec{r}) \right] \psi_0(\vec{r}'), \end{aligned} \quad (5.23)$$

bowiem mnożenie funkcji falowych jest przemienne. Na mocy relacji zupełności (5.11) eliminujemy sumę w nawiasie

$$\begin{aligned} \|\psi\|^2 &= \int_{\mathcal{V}} d\vec{r} \int_{\mathcal{V}} d\vec{r}' \psi_0^*(\vec{r}) \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \psi_0(\vec{r}') \\ &= \int_{\mathcal{V}} d\vec{r} \psi_0^*(\vec{r}) \psi_0(\vec{r}) = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = \|\psi_0\|^2 = 1, \end{aligned} \quad (5.24)$$

ponieważ początkowa funkcja falowa jest z założenia unormowana.

Uwaga : W nieco mnemotechniczny sposób dokonajmy skrótu myślowego pomiędzy relacjami (5.22) a (5.24). Prowadzi to do równości

$$\sum_{n,\alpha} \langle \psi_0 | u_{n\alpha} \rangle \langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle. \quad (5.25)$$

Możemy więc powiedzieć, że zachodzi formalna relacja

$$\sum_{n,\alpha} |u_{n\alpha}\rangle \langle u_{n\alpha}| = 1. \quad (5.26)$$

Rzeczywiście tak jest, choć uzasadnienie tego faktu wymaga wprowadzenia tzw. notacji Diraca, czym zajmiemy się w dalszych rozdziałach. Dlatego też "mnemotechniczną" regułę (5.26) warto zapamiętać.

5.2.3 Stan początkowy – stan własny hamiltonianu

Założmy, że stan początkowy jest stanem własnym hamiltonianu odpowiadającym energii E_m . Jeśli energia ta jest g_m -krotnie zdegenerowana, to $\psi_0(\vec{r})$ jest superpozycją (kom-

binacją liniową)

$$\psi_0(\vec{r}) = \sum_{\beta} b_{\beta} u_{m\beta}(\vec{r}), \quad (5.27)$$

(por. relacja (4.55) i następne). Zgodnie z omówioną procedurą potrzebujemy iloczynów skalarnych $\langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle$. Na podstawie (5.27), z liniowości iloczynu skalarnego w drugim składniku i ortonormalność stanów własnych hamiltonianu, mamy

$$\langle u_{n\alpha} | \psi_0 \rangle = \sum_{\beta} b_{\beta} \langle u_{n\alpha} | u_{m\beta} \rangle = \sum_{\beta} b_{\beta} \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} = b_{\alpha} \delta_{nm}. \quad (5.28)$$

Tak obliczone współczynniki podstawiamy do rozwiązania ogólnego (5.20) otrzymując

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{n,\alpha} b_{\alpha} \delta_{nm} e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} u_{n\alpha}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\alpha} b_{\alpha} e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} u_{m\alpha}(\vec{r}) = e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} \sum_{\alpha} b_{\alpha} u_{m\alpha}(\vec{r}) \\ &= e^{-iE_m(t-t_0)/\hbar} \psi_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Stan aktualny (w chwili $t > t_0$) i stan początkowy różnią się globalnym (niezależnym od \vec{r}) czynnikiem fazowym. Jak wiemy, różnica ta nie ma znaczenia fizycznego. Oba stany niosą dokładnie tą samą informację fizyczną. Oczywiście $\psi(\vec{r}, t)$ pozostaje stanem własnym hamiltonianu przy niezmienionej energii, zaś relacja (5.29) jest przykładem stanu stacjonarnego (5.7).

Ze szczególnego (stacjonarnego) rozwiązania (5.29) (ψ_0 – stan własny hamiltonianu), wynika także, że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} jest niezależna od czasu. Istotnie, z (5.29) mamy od razu

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_0(\vec{r})|^2, \quad (5.30)$$

bo czynnik wykładniczy ma moduł równy jedności. W ogólnym wypadku, gdy do rozwiązania (5.20) wchodzą stany (funkcje) odpowiadające różnym energiom, będziemy mieli do czynienia ze złożonymi efektami interferencyjnymi (por. relację (2.33) i jej omówienie), które będą zależeć od czasu.

Na zakończenie, zbadajmy wartość oczekiwanej obserwabli $\hat{A} = \hat{A}(\vec{r}, \vec{p})$, skonstruowanej zgodnie z zasadą odpowiedniości i niezależnej jawnie od czasu, obliczanej dla układu fizycznego znajdującego się w stanie stacjonarnym (5.29). Wprost z definicji mamy

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_V d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int_V d^3r \psi_0^*(\vec{r}) \hat{A} \psi_0(\vec{r}) = \langle \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle = \langle A \rangle_0, \end{aligned} \quad (5.31)$$

bowiem czynnik wykładniczy się skraca (faza globalna jest bez znaczenia fizycznego). Wnioskujemy więc, że dla układu w stanie własnym hamiltonianu wartości oczekiwane niezależnych od czasu obserwabli są także od czasu niezależne.

5.2.4 Uwagi o zachowaniu energii

Z powyższych rozważań wynika, że stan własny hamiltonianu (dla układu konserwatywnego) w wyniku ewolucji czasowej pozostaje stanem własnym odpowiadającym tej samej energii. Możemy więc powiedzieć, że energia jest zachowana. Jest to więc wniosek w pełni zgodny z ogólniejszą relacją (5.9), słuszną dla dowolnego stanu.

Inne spojrzenie na uzyskane rezultaty jest następujące. W chwili początkowej t_0 mierzymy energię układu. Otrzymujemy jedną z wartości własnych hamiltonianu, np. E_n . Po pomiarze, stan układu (funkcja falowa) redukuje się do odpowiedniego stanu własnego (o postaci typu (5.27)). Jest to stan stacjonarny, którego ewolucja w czasie polega na pojawieniu się fizycznie nieistotnego czynnika fazowego. Ponowny pomiar energii da ten sam wynik, czyli energia układu jest stała.

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

5.3 Ewolucja wartości oczekiwanej obserwabli

5.3.1 $\langle A \rangle_t$ – liczbowa funkcja czasu

W mechanice klasycznej wielkości charakteryzujące układ fizyczny są funkcjami współrzędnych uogólnionych i ewentualnie czasu. Piszemy wtedy $A_{kl} = A_{kl}(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl}, t)$. Współrzędne \vec{r}_{kl} i \vec{p}_{kl} są funkcjami czasu, ich ewolucją rządzą hamiltonowskie równania ruchu. A więc klasyczna wielkość $A_{kl}(\vec{r}, \vec{p}, t)$ zależy od czasu w sposób niejawnny (uwikłany) poprzez \vec{r} i \vec{p} , a także jawnie, na co wskazuje jej trzeci argument.

Przechodzimy teraz do mechaniki kwantowej i według zasady odpowiedniości tworzymy operator hermitowski – obserwable

$$A_{kl}(\vec{r}, \vec{p}, t) \longrightarrow \hat{A}(\vec{r}, -i\hbar\nabla, t), \quad (5.32)$$

przy czym operatory położenia i pędu (por. (4.106) oraz (4.108) od czasu nie zależą.

Niech teraz stan układu będzie dany funkcją falową $\psi(\vec{r}, t)$. Wartość oczekiwana obserwabli \hat{A} to

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t). \quad (5.33)$$

Wyrażenie to jest rzeczywistą funkcją czasu (po lewej oznacza to indeks t). Obliczenie całki względem $d\vec{r}$ "usuwa" zależność od argumentu \vec{r} . Pozostała zależność od czasu może być dwojaka. Po pierwsze $\psi(\vec{r}, t)$ zależy od czasu, a po drugie sama obserwable może być jawnie od czasu zależna. Wyjątkiem jest sytuacja (por. (5.31)), gdzie $\psi(\vec{r}, t)$ jest stanem stacjonarnym, a obserwabla nie zależy jawnie od czasu. Jeżeli jednak $\hat{A} = \hat{A}(t)$ (obserwabla jest funkcją czasu), to wartość oczekiwana $\langle A \rangle_t$ zależy od czasu nawet wtedy, gdy stan ψ jest stacjonarny.

5.3.2 Równanie ruchu dla $\langle A \rangle_t$

Jak zmienia się wartość $\langle A \rangle_t$? Aby to zbadać, zróżniczkujmy relację (5.33)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t &= \frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d\vec{r} \left[\left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \hat{A} \psi + \psi^* \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right) \psi + \psi^* \hat{A} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Obecność środkowego składnika oznacza, że obserwabla może jawnie zależeć od czasu. Po-
sługując się równaniem Schrödingera (5.1) i jego sprzężeniem (5.2) eliminujemy pochodne
czasowe funkcji falowej

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \int d\vec{r} \left[-\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}^\dagger \psi^*) \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{A} (\hat{H} \psi) \right]. \quad (5.35)$$

Drugi składnik to po prostu wartość oczekiwana pochodnej czasowej operatora \hat{A} . Zapi-
suając nieco bardziej formalnie iloczyny skalarne mamy

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \psi | \hat{A} \psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{A} \hat{H} \psi \rangle. \quad (5.36)$$

Hamiltonian jest hermitowski, więc $\langle \hat{H} \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H}^\dagger \hat{A} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \hat{A} \psi \rangle$, więc

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | (\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A}) | \psi \rangle. \quad (5.37)$$

Ostatnie wyrażenie to wartość oczekiwana komutatora, zatem

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right\rangle. \quad (5.38)$$

Zwróćmy też uwagę, że jak dotąd niczego nie zakładaliśmy o hamiltonianie \hat{H} , dopuszcza-
my, że może zależeć od czasu. Ostatni składnik jest obecny tylko wtedy, gdy obserwabla
 \hat{A} jest jawnie zależna od czasu.

Znaczenie praktyczne równania ruchu (5.38) jest małe. Aby je wykorzystać, trzeba
by obliczyć dwie wartości oczekiwane – te po prawej stronie. Potem trzeba rozwiązać
równanie różniczkowe pierwszego rzędu względem czasu. Na ogólnie dużo prościej jest bez-
pośrednio obliczać $\langle \hat{A} \rangle_t$ z relacji (5.33). Mimo to, formuła (5.38) ma istotne znaczenie
formalno-teoretyczne.

Jeśli obserwabla \hat{A} nie zależy jawnie od czasu, drugi składnik po prawej stronie formuły
(5.38) znika. Wówczas

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle. \quad (5.39)$$

Pozwala to sformułować następujący wniosek.

Twierdzenie 5.2 *Jeśli obserwabla \hat{A} jest przemienna z hamiltonianem, to jest stała ruchu.*

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0 \\ [\hat{A}, \hat{H}] = 0 \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_t = 0, \\ \langle \hat{A} \rangle_t = \text{const.} \end{array} \right\}. \quad (5.40)$$

Dowód: jest oczywisty. ■

Zwróćmy w tym miejscu uwagę, że powyższe twierdzenie niczego nie mówi o stanie ψ , dla którego obliczamy $\langle \hat{A} \rangle_t$. Dlatego też jest ono bardziej ogólne niż związek (5.31), dla stanu własnego hamiltonianu – określonego w (5.27). Pokażemy, że z (5.40) wynika (5.31), nawet wtedy gdy $[\hat{A}, \hat{H}] \neq 0$. Niech więc ψ_0 spełnia zagadnienie własne: $\hat{H}\psi_0 = E_m\psi_0$. Wówczas, na mocy (5.39)mamy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_t &= \langle \psi_0 | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | \hat{A}\hat{H} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{H}\hat{A} | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | \hat{A} | \hat{H}\psi_0 \rangle - \langle \hat{H}^\dagger \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle \\ &= E_m \langle \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle - E_m \langle \psi_0 | \hat{A} | \psi_0 \rangle = 0, \end{aligned} \quad (5.41)$$

bowiem $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Uzyskany rezultat oznacza, że $\langle \hat{A} \rangle_t = \text{const.}$ Widzimy, że wynika to stąd, iż wybrany stan (w którym obliczamy wartość oczekiwana) jest stanem własnym hamiltonianu.

Zauważmy, że dowolny (także zależny od czasu) hamiltonian komutuje sam ze sobą. Wobec tego z (5.38) wynika, że wartość oczekiwana energii spełnia

$$\frac{d}{dt} \langle E \rangle_t = \left\langle \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right\rangle. \quad (5.42)$$

Jeśli więc hamiltonian od czasu nie zależy, to energia jest zachowana – stała

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0, \quad \implies \quad E = \text{const.}, \quad (5.43)$$

co uprzednio (acz inną metodą) już wykazaliśmy. Warto pamiętać, że w mechanice klasycznej stała ruchu jest wielkość fizyczna, której nawiasy Poissona z hamiltonianem znikają (zerują się). W procedurze kwantowania (4.119) nawiasy Poissona przechodzą w komutatory. Dlatego stwierdzenie (5.40)) możemy uznać za kwantowo-mechaniczny odpowiednik jednej z tez mechaniki klasycznej.

5.4 Równania Ehrenfesta

Otrzymana powyżej relacja (5.38) jest punktem wyjścia do wyprowadzenia tzw. równań Ehrenfesta. Równania te pozwalają zrozumieć związek pomiędzy mechaniką kwantową i klasyczną, a także określają sposób przejścia między tymi teoriami.

5.4.1 Wyprowadzenie równań Ehrenfesta

Ponownie skoncentrujemy uwagę na bezspinowej cząstce o masie m poruszającej się w polu o energii potencjalnej $V(\vec{r})$. Jej hamiltonian ma standardową postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (5.44)$$

Zastosujemy przedstawiony formalizm do dyskusji wartości oczekiwanych operatorów położenia i pędu $\hat{\mathbf{R}}$ oraz $\hat{\mathbf{P}}$ cząstki. Żaden z nich nie zależy od czasu (por (4.106) i (4.108)), wobec czego, na mocy (5.38) otrzymujemy równania ruchu

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle_t = \langle [\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] \rangle, \quad (5.45a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle_t = \langle [\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] \rangle. \quad (5.45b)$$

Wartości oczekiwane obliczamy dla pewnego stanu ψ układu, nie ma tu jednak konieczności dokładniejszego jego precyzowania. Aby przeprowadzić dalszą dyskusję relacji (5.45) musimy o obliczyć dwa komutatory. Pierwszy z nich to

$$[\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{P}}^2] + [\hat{\mathbf{R}}, V(\vec{r})]. \quad (5.46)$$

Drugi komutator po prawej znika, bo działanie operatora położenia i jego funkcji polega na mnożeniu funkcji falowej, a takie działania są przemienne. Idąc dalej, wypisujemy krok po kroku pozostały komutator. Korzystamy ze wzorów (4.27) i dostajemy

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{R}}, \hat{H}] &= \frac{1}{2m} [\vec{\mathbf{e}}_k \hat{X}_k, \hat{P}_n \hat{P}_n] = \frac{\vec{\mathbf{e}}_k}{2m} \{ [\hat{X}_k, \hat{P}_n] \hat{P}_n + \hat{P}_n [\hat{X}_k, \hat{P}_n] \} \\ &= \frac{\vec{\mathbf{e}}_k}{2m} 2i\hbar \delta_{kn} \hat{P}_n = \frac{i\hbar}{m} \vec{\mathbf{e}}_k \hat{P}_k = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{P}}. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Teraz obliczamy drugi komutator: $[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}]$. Oczywiście operator pędu komutuje ze swoim kwadratem, pozostaje więc $[\hat{\mathbf{P}}, V(\vec{r})]$. Niech $\phi(\vec{r})$ oznacza dowolną funkcję falową badanej cząstki, wówczas mamy

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{P}}, V(\vec{r})] \phi(\vec{r}) &= -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k [\nabla_k, V(\vec{r})] \phi(\vec{r}) \\ &= -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \left\{ \nabla_k (V(\vec{r}) \phi(\vec{r})) - V(\vec{r}) \nabla_k \phi(\vec{r}) \right\} \\ &= -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \left\{ \phi(\vec{r}) (\nabla_k V(\vec{r})) + V(\vec{r}) (\nabla_k \phi(\vec{r})) - V(\vec{r}) (\nabla_k \phi(\vec{r})) \right\}, \end{aligned} \quad (5.48)$$

co wynika z reguł różniczkowania. Z dowolności funkcji falowej $\phi(\vec{r})$ wynika dalej, że

$$[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] = -i\hbar \vec{\mathbf{e}}_k \nabla_k V(\vec{r}) = -i\hbar \nabla V(\vec{r}). \quad (5.49)$$

Obliczone komutatory wstawiamy do formuły (5.45) i dostajemy

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle_t = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{P}} \rangle_t, \quad (5.50a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle_t = -\langle \nabla V(\vec{r}) \rangle. \quad (5.50b)$$

Są to właśnie poszukiwane równania Ehrenfesta – kwantowo-mechaniczne równania ruchu dla wartości oczekiwanych położenia i pędu cząstki (bezspinowej) poruszającej się w polu o potencjale $V(\vec{x})$.

Uwaga : Równania Ehrenfesta są formalnie bardzo podobne do klasycznych równań ruchu cząstki

$$\frac{d}{dt} \vec{x}_{kl}(t) = \frac{1}{m} \vec{p}_{kl}(t), \quad (5.51a)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_{kl}(t) = -\operatorname{grad} V(\vec{x}) = \vec{F}_{kl}, \quad (5.51b)$$

gdzie \vec{F}_{kl} jest klasyczną siłą potencjalną działającą na cząstkę. Analogia pomiędzy równaniami (5.50) i (5.51) jest oczywista, wymaga jednak ostrożnej i starannej dyskusji.

5.4.2 Dyskusja. Granica klasyczna

Niech $\psi(\vec{r}, t)$ (dla której obliczamy wartości oczekiwane) przedstawia pakiet falowy. Dla dobra dyskusji wartość oczekiwana $\langle \vec{r} \rangle_t$ nazwiemy centrum pakietu. Zauważmy przy tym, że centrum to nie musi się pokrywać z argumentem \vec{r}_{max} , dla którego $|\psi(\vec{r}, t)|$ osiąga wartość maksymalną. Zbiór położen $\{\langle \vec{r} \rangle_t\}$ sparametryzowany czasem t stanowi wówczas trajektorię, wzdłuż której porusza się centrum pakietu. Podkreślić warto, że mówimy o trajektorii pakietu, który z konieczności ma pewne rozmycie, a nie o trajektorii cząstki. Jeżeli pakiet jest wąski – jego szerokość przestrzenna jest mała w porównaniu ze wszelkimi innymi, istotnymi dla badanego układu odległościami – to położenie pakietu jest dobrze określone (choć tylko w przybliżeniu) przez położenie centrum.

Czy ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki klasycznej? Równanie (5.50a) mówi, że prędkość centrum pakietu jest równa średniemu pędowi podzielonemu przez masę cząstki. Idąc tą drogą, możemy lewą stronę formuły (5.50b) interpretować jako $m \cdot d^2 \langle \vec{r} \rangle_t / dt^2$. Odpowiedź na postawione pytanie byłaby pozytywna, gdyby prawa strona odpowiadała klasycznej sile

$$\vec{F}_{kl} = -\operatorname{grad} V(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle} \quad (5.52)$$

czyli gradientowi energii potencjalnej wziętemu w centrum pakietu. Kształt prawej strony w (5.50b) jest jednak inny. Możemy powiedzieć, że jest to siła uśredniona po obszarze całego pakietu. Tak rozumiana średnia siła to

$$\langle \operatorname{grad} V(\vec{r}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) [\nabla V(\vec{r})] \psi(\vec{r}, t) \neq \operatorname{grad} V(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle}, \quad (5.53)$$

bowiem średnia wartość funkcji nie jest na ogół równa wartości tejże funkcji obliczonej dla średniej wartości jej argumentu.

Wniosek : Argumenty te są przesłanką do udzielenia odpowiedzi negatywnej: w ogólnym przypadku ruch centrum pakietu podlega prawom mechaniki kwantowej, a **NIE** klasycznej.

Uzyskane rezultaty pozwalają dyskutować dalej – tym razem w sposób przybliżony. Zapiszmy część (5.53) inaczej

$$\langle \text{grad } V(\vec{r}) \rangle = \int d^3r \, |\psi(\vec{r}, t)|^2 \, \nabla V(\vec{r}). \quad (5.54)$$

Założymy, że funkcja $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest ostro wypikowana w okolicach centrum $\langle \vec{r} \rangle$, a jednocześnie w otoczeniu tego punktu $\nabla V(\vec{r})$ jest wolnozmienny. W takim przypadku, tam gdzie $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest istotnie różne od zera, gradient energii potencjalnej jest praktycznie stały. Powyższą całkę można wówczas przybliżyć w następujący sposób

$$\langle \text{grad } V(\vec{r}) \rangle \approx \nabla V(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle} \int d^3r \, |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \text{grad } V(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle}, \quad (5.55)$$

ponieważ funkcja falowa (pakiet) jest unormowana.

W granicy makroskopowej (klasycznej) długość fali de Broglie'a λ_B (patrz (2.2)) jest zwykle znacznie mniejsza niż odległości na jakich $V(\vec{x})$ zmienia się znacząco, w istotny sposób. Ponadto, rozmycie (szerokość) pakietu jest zwykle rzędu kilku λ_B . W takim przypadku relacja (5.55) jest dobrze uzasadniona. A zatem ruch pakietu falowego jest w dobrym przybliżeniu klasyczny i odpowiada ruchowi cząstki klasycznej. W takim właśnie duchu analizuje się zdjęcia śladów cząstek elementarnych w komorze pęcherzykowej i mówi o ich trajektoriach. Należy jednak zawsze pamiętać, że jest to rozumowanie przybliżone, a także mieć świadomość warunków stosowności takich przybliżeń.

Wnioski płynące z równań Ehrenfesta są bardzo ważne. Wykazaliśmy, że równania mechaniki klasycznej wynikają z równania Schrödingera – równania kwantowo-mechanicznego – w określonej sytuacji przybliżonej (granicznej). Warunki spełnienia tego przybliżenia są, dla układów makroskopowych, spełnione doskonale. Gdzie jednak przebiega granica pomiędzy "światami" kwantowym i klasycznym, tego nie wiadomo. Sytuacje wątpliwe lub trudne trzeba zawsze dobrze i wnikliwie przeanalizować i przemyśleć.

* * * * *

Rozdział 6

Zasada nieoznaczoności

Mało która zasada fizyczna jest źródłem tylu nieporozumień, by nie rzec przekłamań, co zasada nieoznaczoności. Niestety wielokrotnie się zdarza, że ludzie mało kompetentni snują rozważania o przyrodzie posługując się ztrywializowaną (lub niepełną) interpretacją tejże zasady. Bywa też, że zasada nieoznaczoności jest podstawą do tworzenia dziwacznych teorii quasi-filozoficznych. Aby uniknąć nieporozumień warto dobrze prześledzić pochodzenie i znaczenie heisenbergowskiej zasady nieoznaczoności.

6.1 Formalna zasada nieoznaczoności

6.1.1 Pojęcia wstępne

Rozważmy pewien układ fizyczny, którego stan opisuje odpowiednia, unormowana funkcja falowa. Niech \hat{A} , \hat{B} będą pewnymi obserwablami (operatorami hermitowskimi), które spełniają relację komutacyjną

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar \hat{C}, \quad (6.1)$$

gdzie czynnik \hbar został wprowadzony dla wygody. Komutator jest antyhermitowski, tzn.

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger \\ &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger \\ &= \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = - [\hat{A}, \hat{B}], \end{aligned} \quad (6.2)$$

co wynika z reguł (4.35) sprzęgania hermitowskiego. Z drugiej strony z (6.1) mamy

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = - [\hat{A}, \hat{B}] = - i\hbar \hat{C}^\dagger. \quad (6.3)$$

Porównując z relacją (6.1) stwierdzamy, że dzięki czynnikowi $i = \sqrt{-1}$, operator \hat{C} jest także hermitowski.

Zgodnie z zasadami przedstawionymi w rozdziale 4 możemy utworzyć rzeczywiste wartości oczekiwane (por., (4.96))

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad \langle B \rangle = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle, \quad (6.4)$$

oraz dyspersje (zawsze nieujemne). Dla obserwabli \hat{A}

$$\sigma^2(A) = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (6.5)$$

i analogicznie dla \hat{B} .

Dla wygody dalszych rozważań warto jest przedefiniować obserwable \tilde{A} i \tilde{B} :

$$\tilde{A} = \hat{A} - \langle A \rangle = \hat{A}^\dagger, \quad \tilde{B} = \hat{B} - \langle B \rangle = \hat{B}^\dagger, \quad (6.6)$$

Wykażemy teraz kilka pozytycznych własności tych operatorów.

Lemat 6.1 *Operator pomocniczy \tilde{A} ma następujące własności*

$$a) \quad \tilde{A} = \tilde{A}^\dagger, \quad (6.7a)$$

$$b) \quad \langle \tilde{A} \rangle = 0, \quad (6.7b)$$

$$c) \quad \sigma^2(A) = \langle \tilde{A}^2 \rangle = \sigma^2(\tilde{A}). \quad (6.7c)$$

Identyczne relacje zachodzą dla operatora \tilde{B} .

Dowód.

ad a). Hermitowskość \tilde{A} wynika z dwóch faktów: $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ oraz $\langle A \rangle \in \mathbb{R}$.

ad b). Z definicji uśredniania wynika, że obliczanie średniej ze średniej niczego nie zmienia (bo to jest liczba), tzn., $\langle \langle A \rangle \rangle = \langle \psi | \langle A \rangle \psi \rangle = \langle A \rangle$, ponieważ funkcja falowa ψ jest unormowana. Pociąga to za sobą stwierdzenie, że $\langle \tilde{A} \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0$.

ad c). Weźmy pod uwagę \hat{A} i \tilde{A} . Wprost z (6.6) mamy

$$\sigma^2(A) = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle \tilde{A}^2 \rangle. \quad (6.8)$$

Z relacji (6.7b) wynika dalej

$$\sigma^2(A) = \langle (\tilde{A} - 0)^2 \rangle = \langle (\tilde{A} - \langle \tilde{A} \rangle)^2 \rangle = \sigma^2(\tilde{A}), \quad (6.9)$$

co należało wykazać.

Dla operatorów \hat{B} i \tilde{B} dowód przebiega identycznie. ■

Lemat 6.2 *Operatory \tilde{A} i \tilde{B} spełniają tę samą relację komutacyjną co operatory wyjściowe \hat{A} oraz \hat{B} , to jest*

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\hat{C}. \quad (6.10)$$

Dowód. Wystarczy skorzystać z definicji (6.6) w komutatorze. Liczby rzeczywiste $\langle A \rangle$ oraz $\langle B \rangle$ są przemienne z operatorami. Po rozpisaniu komutatora widać, że składniki z liczbami się skrócą. Zostanie jedynie

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C}. \quad (6.11)$$

co kończy dowód lematu. ■

Na zakończenie tej części rozważań podamy twierdzenie pomocne przy wyprowadzeniu zasady nieoznaczoności.

Twierdzenie 6.1 *Dla dowolnego operatora \hat{G} w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} (niekoniecznie hermitowskiego) i dla dowolnej funkcji falowej $\phi \in \mathcal{H}$ spełniona jest nierówność*

$$\langle \phi | \hat{G}^\dagger \hat{G} | \phi \rangle \geq 0, \quad (6.12)$$

a równość zachodzi jedynie dla $\hat{G}\phi = 0$.

Dowód. Podobnie jak w (4.102) mamy

$$\langle \phi | \hat{G}^\dagger \hat{G} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{G}^\dagger \hat{G}\phi \rangle = \langle \hat{G}\phi | \hat{G}\phi \rangle = \| \hat{G}\phi \|^2 \geq 0, \quad (6.13)$$

co wynika z reguł "przenoszenia" hermitowskiego (patrz (4.32)) i z własności normy. ■
Warto tu zauważyć analogie do relacji (4.102), którą posługiwaliśmy się badając dyspersje.

6.1.2 Zasada nieoznaczoności

W celu wyprowadzenia zasady nieoznaczoności zbudujemy operator pomocniczy

$$\hat{G} = \tilde{A} - ia\tilde{B}, \quad a \in \mathbb{R}, \quad (6.14)$$

który jest ewidentnie niehermitowski, bowiem $\hat{G}^\dagger = \tilde{A} + ia\tilde{B}$, co wynika z (6.7a). Na mocy twierdzenia (6.12), dla funkcji falowej ψ naszego układu, mamy

$$\langle \psi | (\tilde{A} + ia\tilde{B})(\tilde{A} - ia\tilde{B}) | \psi \rangle \geq 0. \quad (6.15)$$

Zauważmy, że równość zachodzi tylko wtedy, gdy

$$\hat{G}\psi = (\tilde{A} - ia\tilde{B})\psi = 0, \quad (6.16)$$

co nam się później przyda. Analizując dalej relację (6.15) wymnażamy przestrzegając uporządkowania operatorów (\tilde{A} i \tilde{B} nie komutują). W ten sposób uzyskujemy

$$\langle \psi | \tilde{A}^2 | \psi \rangle - ia\langle \psi | (\tilde{A}\tilde{B} - \tilde{B}\tilde{A}) | \psi \rangle + a^2\langle \psi | \tilde{B}^2 | \psi \rangle \geq 0. \quad (6.17)$$

Na podstawie (6.7c) rozpoznajemy dyspersje, a za pomocą (6.10) eliminujemy komutator. W ten sposób mamy

$$\sigma^2(A) + a\hbar\langle \hat{C} \rangle + a^2\sigma^2(B) \geq 0. \quad (6.18)$$

Jest to nieujemny trójmian kwadratowy parametru $a \in \mathbb{R}$. Jego wyróżnik musi więc być niedodatni, czyli

$$\Delta = \hbar^2\langle \hat{C} \rangle^2 - 4\sigma^2(A)\sigma^2(B) \leq 0, \quad (6.19)$$

co oczywiście jest równoważne warunkowi

$$\sigma^2(A)\sigma^2(B) \geq \frac{\hbar^2}{4}\langle \hat{C} \rangle^2. \quad (6.20)$$

A to właśnie jest słynna heisenbergowska zasada nieoznaczoności, którą teraz szczegółowo przedyskutujemy.

6.1.3 Warunki minimalizacji zasady nieoznaczoności

Mówimy, że zasada nieoznaczoności jest zminimalizowana, jeśli w (6.20) zachodzi równość, tj. gdy

$$\sigma^2(\hat{A}) \sigma^2(\hat{B}) = \frac{\hbar^2}{4} \langle \hat{C} \rangle^2, \quad (6.21)$$

Operatory \hat{A} i \hat{B} są tu ustalone, domyślamy się więc, że minimalizacja (6.21) zachodzić będzie dla jakiejś szczególnej funkcji falowej ψ . Jak taką funkcję wyznaczyć?

Rozumujemy teraz w następujący sposób. Jeśli zachodzi równość (6.21), to wyróżnik Δ w równaniu (6.18) jest także zerem. Wówczas trójmian (6.18) osiąga minimalną wartość równą zero dla (podwójnego) pierwiastka

$$a = -\frac{\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})}. \quad (6.22)$$

Gdy trójmian się zeruje, to lewa strona relacji (6.15) jest także równa zeru (z niej bowiem otrzymaliśmy trójmian), a to z kolei zachodzi gdy ma miejsce równość (6.16), w której trzeba wziąć a o wartości danej powyżej. W ten sposób mamy przepis na znalezienie funkcji falowej ψ minimalizującej zasadę nieoznaczoności. Wykorzystując wprowadzone oznaczenia zapiszemy warunek (6.16) w postaci

$$(\hat{A} - \langle A \rangle) \psi = -\frac{i \hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})} (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi. \quad (6.23)$$

Zwróćmy uwagę, że z równości (6.21) możemy wyrazić $\sigma^2(B)$ przez $\sigma^2(A)$. Wówczas zamiast (6.23) otrzymujemy

$$(\hat{A} - \langle A \rangle) \psi = -\frac{2i \sigma^2(\hat{A})}{\hbar \langle \hat{C} \rangle} (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) \psi. \quad (6.24)$$

Oczywiście powyższe dwa równania są ściśle równoważne i znaleziona za pomocą jednego z nich funkcja falowa ψ minimalizuje zasadę nieoznaczoności.

Przy praktycznych obliczeniach postępujemy w następujący sposób.

- Ustalamy (wybieramy) niekomutujące operatory \hat{A} i \hat{B} .
- Zadajemy jako parametry rzeczywiste średnie $\langle A \rangle = a$ oraz $\langle B \rangle = b$.
- Trzecim parametrem rzeczywistym jest, na przykład w/g (6.22)

$$\lambda = -\frac{\hbar \langle \hat{C} \rangle}{2\sigma^2(\hat{B})}. \quad (6.25)$$

- Na podstawie (6.23) konstruujemy równanie

$$(\hat{A} - a) \psi = -i \lambda (\hat{B} - b) \psi \quad (6.26)$$

które następnie rozwiążujemy i znajdujemy funkcję falową ψ minimalizującą zasadę nieoznaczoności.

6.2 Dyskusja i pewne zastosowania

6.2.1 Ogólne sformułowanie

Formalnie wyprowadzoną zasadę nieoznaczoności możemy sformułować słownie.

Dwie obserwable niekomutujące \hat{A} oraz \hat{B} nie mogą być jednocześnie określone (zmierzone) z dowolną dokładnością. Dyspersje pomiarów muszą spełniać nierówność

$$\sigma^2(\hat{A}) \sigma^2(\hat{B}) \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \hat{C} \rangle^2, \quad (6.27)$$

gdzie $\hat{C} = \hat{C}^\dagger$ wynika z relacji komutacyjnej $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \hat{C}$.

Wniosek : Pomiar wielkości fizycznych, których operatory komutują, jest możliwy z dowolną dokładnością, bowiem wtedy $\hat{C} = 0$.

Sens zasady nieoznaczoności (6.27) można streścić w taki oto sposób. Przygotowujemy $N \gg 1$ identycznych egzemplarzy badanego układu fizycznego (tzn. każdy z nich jest opisany tą samą funkcją falową ψ). W $N/2$ układów dokonujemy pomiarów wielkości \mathcal{A} (której odpowiada obserwabla \hat{A}). Otrzymujemy pewien zbiór rezultatów skupionych wokół wartości średniej $\langle \hat{A} \rangle$ i mających pewien rozkład o szerokości scharakteryzowanej przez $\sqrt{\sigma^2(\hat{A})}$. W pozostałych układach mierzymy obserwabłę \hat{B} . Dostajemy znów pewien zestaw wyników wokół $\langle \hat{B} \rangle$ z rozkładem o szerokości $\sqrt{\sigma^2(\hat{B})}$. Niezależnie od dokładności aparatury pomiarowej (może być idealna) szerokości obu rozkładów będą spełniać nierówność (6.27). Zasada nieoznaczoności jest prawem przyrody, zaś dyspersje w niej występujące nie mają nic wspólnego z błędami pomiarowymi (aparaturowymi). Nieokreśloności wynikające z zasady nieoznaczoności mają charakter zasadniczy. Idealny (bezbłędny) pomiar nie może przekroczyć ograniczeń z niej wynikających.

Znaczenie zasady nieoznaczoności jest nie do przecenienia, a jej praktyczne zastosowania są naprawdę istotne. W tym rozdziale, z konieczności ograniczamy się do omówienia tylko kilku wybranych zagadnień. O innych wspomnimy w dalszych rozdziałach.

6.2.2 Relacja nieoznaczoności położenie–pęd

Najczęściej spotykany przykład zastosowania zasady nieoznaczoności dotyczy współrzędnej położenia i odpowiedniej składowej pędu. Weźmy pod uwagę x -ową składową położenia i pędu (por. (4.106), (4.108) oraz spełnianą przez nie regułę komutacyjną (4.110)

$$\hat{X} = x, \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad [\hat{X}, \hat{P}_x] = i\hbar. \quad (6.28)$$

Z relacji komutacyjnej oczywiście wynika $\hat{C} = \hat{1}$. Ścisłe zastosowanie zasady nieoznaczoności (6.27) pozwala napisać

$$\sigma^2(x) \sigma^2(p_x) \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (6.29)$$

Występujące tu dyspersje są dobrze określone i mają jasny sens fizyczny. Zwróćmy uwagę, że z relacji (6.29) wynika, że nie istnieją stany (funkcje falowe), w których jednocześnie znikają obie dyspersje. Możliwe jest, że $\sigma^2(X) \rightarrow 0$, wówczas jednak musi być $\sigma^2(P_x) \rightarrow \infty$. Lokalizując cząstkę, czyli zyskując dokładną informację o składowej x jej położenia, tracimy jednocześnie jakąkolwiek możliwość określenia odpowiedniej składowej pędu. Rzecz jasna, może też być odwrotnie.

Często jednak, choć nieściśle, pisze się

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (6.30)$$

nazywając Δx i Δp_x nieokreślonościami (lub rozmyciem) położenia i pędu. Nie są to pojęcia ścisłe, a ponadto nie wspomina się zwykle, że chodzi o składowe wzdłuż jednej osi. Pamiętać należy, że ścisły sens przypisujemy relacji (6.29), natomiast (6.30) jest jedynie intuicyjnym przybliżeniem i może służyć do oszacowań jakościowych.

Warto w tym miejscu zdać sobie sprawę z rzędów wielkości. Rozważmy pyłek kurzu o średnicy $d = 1 \mu m = 1 \cdot 10^{-6} m$. Oszacowanie masy takiego pyłka to $m \approx 10^{-14} kg$. Jeśli porusza się on z prędkością $v = 1 mm/s = 1 \cdot 10^{-3} m/s$, to jego pęd wynosi $p = mv \approx 10^{-17} Js/m$. Zastosujemy teraz "intuicyjną" zasadę nieoznaczoności (6.30) (co wolno zrobić, bowiemy prowadzimy tylko oszacowania).

Przypuśćmy, że położenie pyłka określamy (mierzmy) z dokładnością do $0.01 d = 10^{-8} m$. Wówczas kwantowo-mechaniczna niepewność określenia pędu szacuje się jak

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{6 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-8}} \approx 3 \cdot 10^{-26} \frac{Js}{m}. \quad (6.31)$$

Wobec tego, względna nieokreśloność pędu ma wartość $\Delta p/p \approx 10^{-9}$, co jest grubo poniżej możliwości pomiarowych. Co więcej, jeśli pyłek jest "szybszy" – ma większy pęd – to iloraz $\Delta p/p$ jeszcze bardziej maleje.

Wnioskujemy, że w odniesieniu do ciał makroskopowych, niepewność pomiarowe wynikające z zasady nieoznaczoności są bez żadnego praktycznego znaczenia. Natomiast w mikroswiecie (a więc w zagadnieniach mechaniki kwantowej) jest odwrotnie, zasada nieoznaczoności ma bardzo istotne znaczenie i konsekwencje.

6.2.3 Zastosowanie do atomu w modelu Bohra

Model atomu zaproponowany przez Bohra jest znany ze szkoły średniej, więc nie będziemy go tu omawiać, lecz po prostu zeń skorzystamy. W modelu tym, elektron krążący wokół

protonu (atom wodoru) traktowany jest jako cząstka klasyczna poruszająca się po orbicie kołowej. Podany przez Bohra warunek kwantowania określa moment pędu elektronu

$$L = rp = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.32)$$

a więc wiąże pęd elektronu i promień jego orbity.

Aby sensownie mówić o orbicie (jako o obiekcie przestrzennym) względne niepewności położenia (mierzonego wzdłuż orbity) i pędu powinny być małe, tzn.

$$\Delta x \ll r, \quad \Delta p \ll p. \quad (6.33)$$

Przypomnijmy ponadto, że liczba n numeruje poziomy energetyczne. Jeśli atom nie oddziałuje z otoczeniem, to ta liczba powinna być ustalona, bowiem energia jest ustalona, a co za tym idzie (w tym uproszczonym przypadku) n jest też stałe. Łącząc powyższe nierówności, piszemy

$$\frac{\Delta x \Delta p}{rp} \ll 1. \quad (6.34)$$

Z drugiej strony, relacja nieoznaczoności (6.30) mówi, że iloczyn takich niepewności powinien być co najmniej rzędu \hbar . Korzystając z warunku kwantowania (6.32) otrzymujemy

$$1 \gg \frac{\Delta x \Delta p}{rp} \geq \frac{\hbar}{n\hbar} = \frac{1}{n} \implies 1 \gg \frac{1}{n} \implies n \gg 1, \quad (6.35)$$

co oznacza, że przyjęte (zdroworozsądkowe) warunki (6.33) mogą być spełnione jedynie dla dużych wartości liczby kwantowej n . Model Bohra dla małych n prowadzi do sprzeczności z zasadą nieoznaczoności, co wystarczy do jego odrzucenia. Oczywiście wiąże się to z tym, że nie wolno w mechanice kwantowej używać koncepcji trajektorii. Warto jednak zauważać, że dla dużych n (tzw. atomy Rydbergowskie) analogie klasyczne mogą być pozytywne. Innymi słowy możemy stwierdzić, że elektrony wzbudzone do stanów kwantowych o dużej wartości liczby kwantowej n zachowują się podobnie do cząstek klasycznych. Jest to jednak analogia wyłącznie jakościowa. W praktycznych obliczeniach i zastosowaniach jest lepiej (i bezpieczniej) posługiwać się mechaniką kwantową.

6.3 Zasada nieoznaczoności energia – czas

Punktem wyjścia dla naszych rozważań będzie zasada nieoznaczoności (6.27) zapisana bezpośrednio za pomocą komutatora

$$\sigma^2(A) \sigma^2(B) \geq \frac{\hbar^2}{4} \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle^2. \quad (6.36)$$

Założymy, że obserwabla \hat{A} nie zależy jawnie od czasu, (a zatem $\partial\hat{A}/\partial t = 0$. Zamiast obserwabli \hat{B} weźmiemy hamiltonian (wielkość fizyczna \mathcal{B} to po prostu energia). Wobec

tego, zamiast (6.36) mamy

$$\sigma^2(A) \sigma^2(E) \geq \frac{\hbar^2}{4} \left\langle \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle^2, \quad (6.37)$$

Przypomnijmy teraz formułę (5.38) opisującą ewolucję czasową wartości oczekiwanej. Pozwala ona wyeliminować komutator i napisać

$$\sigma^2(A) \sigma^2(E) \geq \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{d\langle A \rangle}{dt} \right)^2, \quad (6.38)$$

co oczywiście prowadzi do wniosku, że

$$\frac{\sigma^2(A)}{\left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|^2} \sigma^2(E) \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (6.39)$$

co trzeba teraz starannie przedyskutować. Dyspersja $\sigma^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ opisuje (średniokwadratowe) odchylenie wyników pomiaru \hat{A} od wartości oczekiwanej $\langle A \rangle$ (średniej). Natomiast pochodna $d\langle A \rangle/dt$ mówi nam, jakie jest tempo zmian (w czasie) wartości oczekiwanej. Jeżeli przez ΔA oznaczymy charakterystyczne dla obserwabli \hat{A} odchylenie, zachodzące w ciągu czasu τ_A , to możemy dokonać oszacowań

$$\sigma^2(A) \approx (\Delta A)^2, \quad \text{oraz} \quad \frac{d\langle A \rangle}{dt} \approx \frac{\Delta A}{\tau_A}. \quad (6.40)$$

Za ich pomocą przekształcamy pierwszy czynnik w (6.39) otrzymując

$$\frac{\sigma^2(A)}{\left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right|^2} \approx \frac{(\Delta A)^2}{\left(\frac{\Delta A}{\tau_A} \right)^2} = \tau_A^2. \quad (6.41)$$

Czas τ_A możemy interpretować jako czas potrzebny na to, aby zmiany wartości $\langle A \rangle$ wynikłe z ewolucji czasowej były porównywalne z typowym odchyleniem określonym przez $\sqrt{\sigma^2(A)}$. Korzystając z (6.41) w relacji (6.39), piszemy

$$\tau_A \cdot \sigma(E) \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (6.42)$$

co nazwiemy relacją nieoznaczoności energii–czas. Zaprezentowane tu podejście jest nieodzowne, bowiem nie ma czegoś takiego jak operator czasu – czas jest parametrem zewnętrznym, a nie wielkością fizyczną charakteryzującą dany układ fizyczny. Znane są w literaturze inne metody wyprowadzania zasady nieoznaczoności energii–czas (patrz część *Zagadnienia dodatkowe*).

Relację (6.39) zazwyczaj zapisujemy nieco prościej, a mianowicie

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar. \quad (6.43)$$

Jej interpretacja jest następująca. Jeśli w układzie fizycznym zachodzą zmiany mające charakterystyczny czas trwania Δt , to towarzyszące tym efektom zmiany energii są szacowane przez $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$, jak to wynika z relacji (6.43).

Na przykład, z doświadczenia wiadomo, że elektron w atomie przebywa w stanie wzbudzonym przez pewien skończony czas Δt (zwykle rzędu kilku, kilkunastu nanosekund). Jest to tzw. czas życia stanu wzbudzonego. Po upływie tego czasu elektron wraca do stanu podstawowego emitując jednocześnie foton – kwant pola elektromagnetycznego. Z relacji nieoznaczoności (6.43) wynika, że zmiana energii elektronu, a więc i energia fotonu (zasada zachowania energii) są określone z dokładnością do $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$. Możemy więc powiedzieć, że

- stan wzbudzony elektronu w atomie ma pewne rozmycie ΔE energii. Innymi słowy wzbudzony poziom energetyczny ma pewną szerokość.
- Energia fotonu jest także "rozmyta". Przy powtarzaniu pomiarów stwierdzamy, że rejestrowane kolejno fotony mają częstotliwości w obrębie pasma (widma) o szerokości rzędu $\Delta\omega = \Delta E/\hbar$.

Na zakończenie zauważmy, że jeśli konserwatywny układ fizyczny znajduje się w stanie własnym hamiltonianu, to jak wiemy, jego energia pozostaje stała w czasie, co odpowiada nieokreśloności (rozmyciu) energii $\Delta E = 0$. Zasada nieoznaczoności (6.43) implikuje $\Delta t \rightarrow \infty$, co oznacza, że układ taki przebywa w danym stanie dowolnie długo. Jest to dodatkowe uzasadnienie nazwy "stan stacjonarny". Oczywiście obecność oddziaływań zewnętrznych może spowodować, że stan układu będzie ulegać zmianom. Wpływ oddziaływań (zaburzeń) zewnętrznych będziemy dyskutować w dalszych częściach wykładu.

* * * * *

Rozdział 7

Ważny przykład – oscylator harmoniczny

7.1 Wprowadzenie

7.1.1 Klasyczny oscylator harmoniczny

Przypomnijmy w skrócie najważniejsze fakty dotyczące układu fizycznego jakim jest klasyczny, jednowymiarowy oscylator harmoniczny. Formalnie rzecz biorąc, oscylator to ciało o masie m poruszające się w polu o energii potencjalnej (potencjale)

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2, \quad (7.1)$$

gdzie k jest tak zwanym współczynnikiem sprężystości. Energia ta określa działającą na oscylator siłę

$$F_x = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx. \quad (7.2)$$

Powyższe wyrażenie na siłę bywa zwane prawem Hooke'a. Z drugiego prawa dynamiki Newtona wynika równanie ruchu oscylatora

$$m\ddot{x} + kx = 0, \quad (7.3)$$

które można też zapisać za pomocą częstości ω

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \quad \text{gdzie} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (7.4)$$

Nietrudno jest skonstruować klasyczny hamiltonian oscylatora

$$\mathcal{H}_{kl} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (7.5)$$

Klasyczny oscylator ma energię całkowitą niezależną od czasu (stałą ruchu), bowiem czas jest zmienną cykliczną (nie występuje jawnie w hamiltonianie). Rozwiążanie równania ruchu (7.3), czy też równań hamiltonowskich wynikających z (7.5) to

$$x(t) = A \cos(\omega t + \phi), \quad (7.6)$$

przy czym amplituda A i faza ϕ zależą od warunków początkowych. Z relacji (7.6) wynika, że ruch klasycznego oscylatora jest przestrzennie ograniczony, bowiem $x \in [-A, A]$.

7.1.2 Dlaczego oscylator jest taki ważny?

Dla prostoty dyskusji skupimy uwagę na oscylatorze jednowymiarowym, bowiem uogólnienie na przypadki wielowymiarowe zazwyczaj nie jest trudne. W bardzo wielu realnych sytuacjach fizycznych energia potencjalna $V(x)$ jest gładką (różniczkowalną) funkcją posiadającą wyraźne minimum. Niech x_0 oznacza punkt, w którym $V(x_0) = \min$. Wówczas, w otoczeniu otoczeniu tego punktu można $V(x)$ rozwiniąć w szereg Taylora

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2V(x)}{dx^2} \Big|_{x=x_0} \cdot (x - x_0)^2 + \dots \quad (7.7)$$

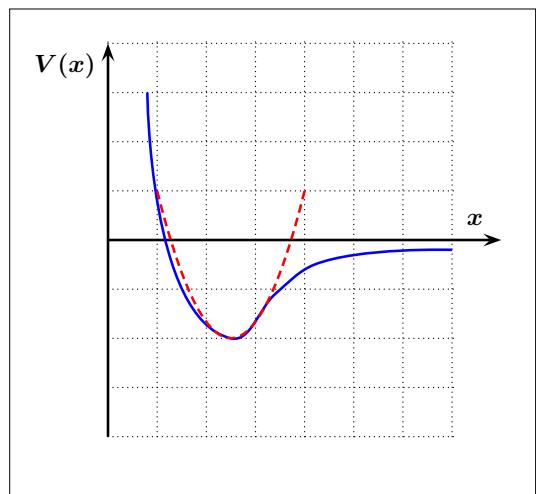
Z założenia $V(x)$ ma w x_0 minimum, więc

$$\frac{dV(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} = 0, \quad \frac{d^2V(x)}{dx^2} \Big|_{x=x_0} > 0. \quad (7.8)$$

Następnie przeskalujmy energię tak, aby $V(x_0) = 0$, oznaczmy $V''(x)|_{x=x_0} = k$, oraz zamieńmy zmienne $y = x - x_0$. Energię potencjalną (7.7) możemy wówczas zapisać w postaci

$$V(y) = \frac{1}{2} ky^2 + \dots \quad (7.9)$$

Jeżeli wyrazy wyższych rzędów są małe w porównaniu z $\frac{1}{2}kx^2$, to można je zaniedbać. Tym samym energia potencjalna (w otoczeniu minimum) sprowadza się do sytuacji odpowiadającej oscylatorowi harmonijnemu.



Rys. 7.1: Przybliżenie parabolą w okolicach minimum.

Przedstawione powyżej rozważania podsumowuje jedno krótkie zdanie: gładką funkcję można w okolicach minimum przybliżyć parabolą. Jest to geometryczny opis relacji (7.9).

Przykładem układu fizycznego, do którego stosuje się nasza dyskusja jest molekuła dwuatomowa. Gdy atomy są blisko (małe x) wówczas się silnie odpychają, i wtedy $V(x) \rightarrow \infty$. Na odwrót, gdy są daleko (duże x), to praktycznie nie oddziałują i wówczas $V(x) \rightarrow 0$. W odległościach pośrednich atomy się przyciągają, tworzą stan związkowy (energia potencjalna jest ujemna) – tworzą molekułę. Wnioskujemy, że dla pośrednich x -ów $V(x)$ musi mieć minimum. Wykres takiej energii przedstawia (ciągła) krzywa niebieska. Na ten wykres nałożono czerwoną (przerywaną) parabolę. Widać, że okolicach minimum parabola dobrze przybliża energię potencjalną. Możemy oczekiwać, że molekuła będzie wykonywać drgania wokół x_0 – będzie wydłużać się i kurczyć.

Oczywiście im dalej od minimum, tym przybliżenie jest gorsze. Jest to szczegółowo wyraźne dla $x > x_0$, w takim przypadku poprawki wyższych rzędów (zaniechanie w (7.9)

zaczynają odgrywać coraz większą rolę – oscylator staje się anharmoniczny i nasze proste przybliżenie staje się niestosowalne.

Można mnożyć przykłady układów fizycznych, dla których energia potencjalna ma przebieg podobny do przedstawionego na rysunku. Można, choć z pewną dozą ostrożności, stosować omówione przybliżenie. Kluczową bowiem zaletą oscylatora harmonicznego jest to, że potrafimy ściśle rozwiązać odpowiednie stacjonarne równanie Schrödingera, czym się teraz zajmiemy.

7.2 Stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora harmonicznego

7.2.1 Wprowadzenie

W rozdziałach 3 i 5 stwierdziliśmy, że rozwiązywanie równania Schrödingera, w gruncie rzeczy, sprowadza się do znalezienia rozwiązań stacjonarnych, a więc do zagadnienia własnego dla hamiltonianu rozważanego układu fizycznego. Operator Hamiltona dla kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego konstruujemy oczywiście za pomocą zasad odpowiedniości. Bierzemy hamiltonian klasyczny (7.5), w którym pęd i współrzędną zastępujemy operatorami (patrz (4.106), (4.108)). Otrzymujemy więc operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{X}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \quad (7.10)$$

bowiem mamy tu przypadek jednowymiarowy, czyli $\hat{P}_x = -(i\hbar)d/dx$, zaś działanie \hat{X}^2 polega na mnożeniu funkcji falowej przez x^2 . Wobec tego stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x) = E\psi(x), \quad (7.11)$$

gdzie funkcja falowa zależy oczywiście od jednej zmiennej.

Uwaga : Energia potencjalna $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ jest skończona dla dowolnego skończonego x . Na gruncie kwantowo-mechanicznym nie ma więc powodu ograniczania *a priori* obszaru zmienności argumentu x . A więc mamy $x \in \mathbb{R}$.

Funkcja falowa musi być normowalna, więc rozwiązań równania (7.11) poszukujemy w klasie funkcji spełniających warunek

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (7.12)$$

Jak zobaczymy, ogranicza to zbiór matematycznie dopuszczalnych rozwiązań. Co więcej, zgodnie z dyskusją w rozdziale 2 żądanie (7.12) implikuje dodatkowo, że

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi(x) = 0. \quad (7.13)$$

Rozwiążanie zagadnienia własnego (7.11) podzielimy na etapy. Szukamy funkcji spełniających równanie różniczkowe

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x^2 \right) \psi(x) = 0, \quad (7.14)$$

przy warunkach (7.12) i (7.13).

7.2.2 Zamiana zmiennych

Dyskutując różne zagadnienia fizyczne wielokrotnie potrzebujemy określenia, czy dana wielkość fizyczna jest duża, czy mała. Aby móc coś takiego stwierdzić musimy mieć odpowiednią skalę porównawczą. Stwierdzenie, że masa atomu jest mała nie bardzo ma sens, bowiem jest ona rzeczywiście mała w porównaniu z pyłkiem kurzu, lecz duża w porównaniu z masą elektronu. Ewentualnie potrzebujemy skali porównawczej. Jednym ze sposobów jest znalezienie skali, naturalnej dla danego problemu fizycznego. Omówimy to na przykładzie długości naturalnej dla kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego opisywanego równaniem Schrödingera (7.11) lub (7.14). Oscylator jest scharakteryzowany trzema zadanimi parametrami: m , ω i \hbar (mechanika kwantowa!). Z tych trzech parametrów konstruujemy wielkość o wymiarze długości. Musimy więc mieć

$$[dług.] = m^a \omega^b \hbar^c, \quad (7.15)$$

gdzie wykładniki a , b i c są liczbami rzeczywistymi. Ponieważ

$$[m] = \text{kg}, \quad [\omega] = \frac{1}{\text{s}}, \quad [\hbar] = \text{J} \cdot \text{s} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}} \quad (7.16)$$

więc warunek ten sprowadza się do

$$[dług.] = \text{kg}^a \left(\frac{1}{\text{s}} \right)^b \left(\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}} \right)^c = (\text{kg})^{a+c} \text{ m}^{2c} \text{ s}^{-b-c}. \quad (7.17)$$

Żądamy zgodności wymiarów, co pociąga za sobą układ równań dla wykładników

$$a + c = 0, \quad 2c = 1, \quad -b - c = 0. \quad (7.18)$$

Stąd zaś mamy od razu $c = \frac{1}{2}$, $a = -\frac{1}{2}$ i $b = -\frac{1}{2}$. Wracając do równania (7.15) otrzymujemy

$$[dług.] = m^{-1/2} \omega^{-1/2} \hbar^{1/2} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (7.19)$$

Jest to właśnie poszukiwana naturalna "jednostka" długości charakteryzująca kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny.

Wprowadzamy nową, bezwymiarową zmienną

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (7.20)$$

Wynikają stąd dwie korzyści. Po pierwsze, teorie matematyczne (a więc i teoria równań różniczkowych) dotyczą zmiennych bezwymiarowych. Po drugie, nabierają teraz sensu stwierdzenia typu $\xi \gg 1$, co oznacza, że współrzędna x przyjmuje wartości znacznie większe niż naturalna jednostka (7.19).

Szukamy rozwiązań w zależności od nowej zmiennej. Z definicji (7.20) wynikają relacje

$$\frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{d\xi}, \quad (7.21a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \frac{d}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d}{d\xi} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{d\xi} \right) = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\xi^2}. \quad (7.21b)$$

Posługując się powyższymi relacjami w równaniu (7.14) i skracając pojawiający się czynnik $m\omega/\hbar$, otrzymujemy równanie w zmiennej ξ

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\mathcal{E} - \xi^2) \psi(\xi) = 0, \quad (7.22)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie dla energii przeskalowanej do wielkości bezwymiarowej

$$\mathcal{E} = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (7.23)$$

Widzimy więc, że naturalną jednostką energii dla oscylatora jest iloczyn $\hbar\omega$. Oczywiście równanie (7.22) ma nadal strukturę zagadnienia własnego, tyle że w zmiennych bezwymiarowych. Poszukiwane funkcje falowe w zmiennej x wyrażają się teraz (w myśl dokonanej zamiany) wzorem

$$\psi(x) = \psi(\xi) = \psi\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right), \quad (7.24)$$

o czym należy pamiętać, bowiem zmierzamy do konstrukcji funkcji falowych w zależności od ξ , tj. od funkcji współrzędnej x . Oczywiście wymóg normowalności $\psi(x)$ oznacza, że to samo musi dotyczyć funkcji $\psi(\xi)$. Przy zamianie zmiennych (7.20) odpowiednie całki różnią się jedynie czynnikiem liczbowym. Istotnie

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} |\psi(\xi)|^2 < \infty. \quad (7.25)$$

Ponadto, z (7.13) wynika także warunek

$$\lim_{|\xi| \rightarrow \infty} \psi(\xi) = 0. \quad (7.26)$$

7.2.3 Zachowanie asymptotyczne

Dla dużych $|\xi|$ ma zachodzić warunek (7.26). Zbadajmy więc równanie (7.22) dla dużych wartości zmiennej, tzn. dla takich ξ , że ($|\xi| \gg |\mathcal{E}|$), czyli gdy wartość własna \mathcal{E} jest

zaniedbywalna w porównaniu z $|\xi|$. W tym przybliżeniu, równanie (7.22) sprowadza się do

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2\psi(\xi) \approx 0. \quad (7.27)$$

Łatwo jest zgadnąć przybliżone rozwiązanie tego równania. Mianowicie

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(\pm \frac{1}{2}\xi^2\right), \quad (7.28)$$

jest takim rozwiązaniem. Istotnie, przez proste różniczkowanie mamy

$$\frac{d\psi(\xi)}{d\xi} = \pm \xi\psi(\xi), \quad \frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} = \pm \psi(\xi) + \xi^2\psi(\xi). \quad (7.29)$$

Dla dużych ξ pierwszy człon w drugiej pochodnej jest zaniedbywalny w porównaniu z drugim. Funkcja (7.28) spełnia więc w przybliżeniu asymptotyczne równanie (7.27). Funkcja ta musi być normowalna. Matematycznie dopuszczalne rozwiązanie $\exp(+\xi^2/2)$, jest fizycznie nie do przyjęcia, jest to bowiem funkcja rozbieżna i niecałkowalna w kwadracie. A zatem, jako przybliżone rozwiązanie dla dużych ξ przyjmujemy

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right), \quad (7.30)$$

które można unormować. Mamy więc wyrażenie przybliżone, zadowalające dla dużych ξ . Potrzebujemy rozwiązania ścisłego. Postulujemy więc rozwiązanie równania (7.22) w postaci

$$\psi(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi), \quad (7.31)$$

gdzie $f(\xi)$ jest funkcją, którą trzeba znaleźć.

Zanim do tego przejdziemy poczynimy pewne uwagi. Funkcja falowa musi być normowalna, a więc $f(\xi)$ musi być taka, aby

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left| \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi) \right|^2 < \infty. \quad (7.32)$$

Funkcja $f(\xi)$ powinna być "przyzwoita". Z analizy matematycznej wiemy, że funkcja wykładnicza $\exp(-\xi^2/2)$ "wygasza" (dla dostatecznie dużych ξ) dowolny wielomian, tzn.

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \xi^n = 0, \quad \text{dla dowolnego } n = 0, 1, 2, 3, \dots \dots \quad (7.33)$$

co zapewnia spełnienie warunku (7.26). Można by więc z góry żądać, aby $f(\xi)$ była wielomianem. Tak rzeczywiście jest. Stwierdzenie to można uzasadnić (na różne sposoby) całkowicie ściśle, a na dodatek bez żadnych założeń wstępnych. Omówimy to nieco dalej.

7.2.4 Równanie dla funkcji $f(\xi)$

Funkcja (7.31) ma ściśle spełniać równanie (7.22). Wykonując różniczkowania otrzymujemy

$$\psi'(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \left[-\xi f(\xi) + f'(\xi) \right], \quad (7.34a)$$

$$\psi''(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \left[\xi^2 f(\xi) - f(\xi) - 2\xi f'(\xi) + f''(\xi) \right], \quad (7.34b)$$

gdzie primy oznaczają różniczkowanie względem argumentu. Obliczoną drugą pochodną podstawiamy równania (7.22), wspólny czynnik wykładniczy uprasza się i po elementarnym skróceniu, otrzymujemy

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + (\mathcal{E} - 1)f(\xi) = 0. \quad (7.35)$$

Jest to formula ściśla, wynika bowiem z równania Schrödingera (7.22) przy zastosowaniu postulatu (7.31). Jeśli znajdziemy $f(\xi)$, to możemy zbudować "wyjściową" funkcję falową $\psi(x)$ za pomocą formuły (7.24), która ma teraz postać

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi) \\ &= A \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) f\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \end{aligned} \quad (7.36)$$

przy czym A jest stałą, którą trzeba wyznaczyć z warunku normalizacyjnego.

Poszukiwanie rozwiązań równania (7.35) można poprowadzić na kilka sposobów.

- Pierwszym z nich jest sprowadzenie (7.35) do tzw. konfluentnego równania hipergeometrycznego. Rozwiązanie jest wtedy kombinacją liniową konfluentnych funkcji hipergeometrycznych, które są przedstawione (zdefiniowane) za pomocą nieskończonych szeregów (patrz część *Uzupełnienia i Ćwiczenia*).
- Inny sposób polega na rozwinięciu $f(\xi)$ w szereg Taylora $f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n$, co po podstawieniu do (7.35) prowadzi do relacji rekurencyjnych dla współczynników a_n .

W obu wymienionych podejściach (mówiąc niezbyt ściśle) okazuje się, że dla dużych $|\xi|$ "odtwarza" się matematycznie poprawne rozwiązanie $\exp\left(+\frac{1}{2}\xi^2\right)$, które jednak, z przyczyn fizycznych, zostało odrzucone. Jedynym wyjściem jest żądanie, aby nieskończone szeregi urywały się – redukowały do wielomianów. Żądanie to prowadzi do kwantowania energii: dopuszczalne wartości liczby \mathcal{E} w (7.35) mogą przyjmować tylko pewne, ściśle określone, wartości. W tych rozważaniach pójdziemy nieco uproszczoną drogą. Nie chcemy bowiem wchodzić w naszkicowane komplikacje matematyczne. Po prostu zaakceptujemy argumenty wskazujące, że funkcja $f(\xi)$ musi być wielomianem.

7.2.5 Rozwiązania. Wielomiany Hermite'a

Wracamy do analizy równania (7.35) i szukamy rozwiązań w postaci wielomianów. Posłużymy się przy tym pewnymi dodatkowymi przesłankami. Szukamy rozwiązań zagadnienia własnego (7.11), czyli zagadnienia własnego dla hamiltonianu oscylatora, które po

odpowiednich transformacjach sprowadziło się do równania (7.35). Hamiltonian jest operatorem hermitowskim – jego funkcje własne muszą tworzyć bazę w przestrzeni funkcji falowych na \mathbb{R} . Poszukiwane wielomiany powinny (w świetle związku (7.36)) prowadzić do zbioru funkcji falowych ortonormalnych na \mathbb{R} .

Nasze dalsze kroki nie są eleganckie z punktu widzenia matematyki. Pytamy, czy istnieją wielomiany spełniające omówione wymagania? Odpowiedzi na to pytanie szukamy w podręczniku fizyki matematycznej [6], albo też w poradnikach matematycznych [12, 15]. Znalezionymi kandydatami są wielomiany Hermite'a oznaczane jako $H_n(\xi)$ ¹. Mają one następujące własności.

1. Spełniają równanie różniczkowe (tzw. równanie Hermite'a)

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + 2n f(\xi) = 0, \quad \text{dla } f(\xi) = H_n(\xi), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (7.37)$$

które jest formalnie bardzo podobne do naszego równania (7.35). Do tego podobieństwa wróćmy za chwilę.

2. Wielomiany Hermite'a są zdefiniowane za pomocą tzw. wzoru Rodriguesa

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}, \quad (7.38)$$

który pozwala sukcesywnie znajdować jawną postać (patrz Dodatek A).

3. Spełniają na \mathbb{R} relację ortogonalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm}, \quad (7.39)$$

4. Spełniają następujące relacje rekurencyjne

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2n H_{n-1}(\xi) \quad (7.40)$$

$$\frac{d}{d\xi} H_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi). \quad (7.41)$$

Musimy teraz odnieść fakty znalezione w źródłach matematycznych do naszego problemu.

Przede wszystkim zestawiamy nasze równanie Schrödingera (7.35) z równaniem Hermite'a (7.37). Stwierdzamy, że oba te równania się pokrywają (a więc (7.35) ma rozwiązanie wielomianowe) jedynie wtedy gdy

$$\mathcal{E} - 1 = 2n \implies \mathcal{E} = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.42)$$

Wykorzystując oznaczenie (7.23) otrzymujemy

$$E = E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.43)$$

¹W dodatku A podajemy informacje na temat wielomianów Hermite'a. Przeprowadzamy niektóre dowody używanych tu relacji, a także przedstawiamy metody obliczania całek, z których będziemy tutaj korzystać.

Oznacza to, że dopuszczalne fizycznie (wielomianowe, czyli normowalne) rozwiązania otrzymujemy jedynie dla energii danych relacją (7.43) – energia oscylatora jest skwantowana. Oczywiście zbiór uzyskanych energii stanowi jednocześnie zbiór wartości własnych hamiltonianu oscylatora.

Idąc dalej, stwierdzamy, że skoro równanie (7.35) sprowadza się do równania Hermite'a, to na mocy relacji (7.36) i (7.37) możemy wypisać funkcje falowe – funkcje własne hamiltonianu oscylatora

$$\psi(x) = \psi_n(x) = A_n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \quad (7.44)$$

Pozostaje określić stałe normalizacyjne A_n , w ogólności zależne od liczby kwantowej n . Wyznaczamy je z warunku normowania $1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2$. Musimy więc obliczyć całkę

$$1 = |A_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \quad (7.45)$$

Wprowadzamy nową zmienną całkowania

$$y = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \implies x = y\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \text{zatem} \quad dx = dy\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (7.46)$$

Jest ona bezwymiarowa, bowiem odwrotność pierwiastka (patrz (7.19) ma wymiar długości, tak samo jak zmienna x . Zatem

$$1 = |A_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} H_n(y) H_n(y). \quad (7.47)$$

Otrzymana całka to nic innego niż całka ortogonalizacyjna wielomianów Hermite'a (7.39), więc

$$1 = |A_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cdot 2^n n! \sqrt{\pi}, \implies A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}, \quad (7.48)$$

gdzie wybraliśmy fazę równą zeru.

7.2.6 Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora

Punktem wyjścia naszych rozważań był hamiltonian (7.10) jednowymiarowego kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego i odpowiednie, stacjonarne równanie Schrödingera (7.11). Dokonując odpowiednich przekształceń, sprowadziliśmy problem do równania (7.35). Następnie argumentowaliśmy, że rozwiązaniami tego równania powinny być wielomiany. Stwierdziliśmy, że tak jest rzeczywiście, pod warunkiem, że energie własne są skwantowane

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.49)$$

Przypomnijmy, że powyższa reguła kwantowania energii jest konsekwencją narzucenia warunków fizycznych (normowalności) na rozwiązania matematycznie możliwe do otrzymania.

W tym miejscu zwróćmy uwagę na dwa fakty.

- Minimalna energia (jak mówimy, energia stanu podstawowego) wynosi $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Jest to odmienne od sytuacji klasycznej, gdzie $E_{min} = 0$. Fakt ten ma ponadto znaczące konsekwencje, np. w elektrodynamice kwantowej. Oczywiście odpowiednia dyskusja wybiega daleko poza ramy niniejszych rozważań. Niezerową energię stanu podstawowego omówimy nieco dalej w kontekście zasady nieoznaczoności.
- Poziomy energetyczne oscylatora są równoodległe

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \left[(n+1) + \frac{1}{2} \right] - \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega, \quad (7.50)$$

co również okaże się istotne.

Energiom (7.49) odpowiadają funkcje własne (patrz (7.44) i (7.48))

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right). \quad (7.51)$$

Relacja ortogonalności wielomianów Hermite'a (7.39) pozwala upewnić się, że powyższe funkcje stanowią bazę ortonormalną w przestrzeni funkcji całkowalnych w kwadracie na \mathbb{R} . Na zakończenie zauważmy, że funkcje falowe $\psi_n(x)$ mają określona parzystość.

- Gdy liczba kwantowa n jest parzysta ($n = 2k$), to funkcja $\psi_{2k}(x)$ jest funkcją parzystą.
- Jeśli zaś $n = 2k + 1$ (nieparzyste) to $\psi_{2k+1}(x)$ jest funkcją nieparzystą.

Matematycznie rzecz biorąc, fakty te wynikają z własności wielomianów Hermite'a (patrz Dodatek A). Ze strony fizycznej jest to konsekwencja parzystości energii potencjalnej $V(x) = \frac{1}{2}m\omega x^2$.

Najbardziej ogólna funkcja falowa dla oscylatora harmonicznego jest kombinacją liniową stanów własnych (7.51), które tworzą bazę (ortonormalną). Dowolny stan oscylatora ma więc postać

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x), \quad c_n \in \mathbb{C}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (7.52)$$

Oczywiście (por. (4.61), (4.64)) ostatnia relacja jest warunkiem normowania funkcji falowej. Współczynniki c_n są amplitudami prawdopodobieństwami tego, że w wyniku pomiaru energii oscylatora opisanego funkcją falową – kombinacją liniową (7.52), otrzymamy energię E_n daną w (7.49).

7.3 Pewne zastosowania

Oscylator harmoniczny jest, jak wiemy, modelem (choć często tylko przybliżonym) wielu układów fizycznych. Otrzymane ścisłe rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera dla oscylatora są więc często barszo pozytyczne. Dlatego warto "przećwiczyć" metody obliczania niektórych wielkości. Przedstawimy tu obliczenia pewnych elementów macierzowych operatorów związanych z oscylatorem.

7.3.1 Element macierzowy operatora położenia

Element macierzowy operatora położenia to

$$\langle \psi_k | \hat{X} | \psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) x \psi_n(x) = \langle k | x | n \rangle, \quad (7.53)$$

gdzie pierwsza równość wynika z definicji (4.30), zaś druga jest wygodnym, skrótnym zapisem, którym będziemy się posługiwać. Podstawiamy funkcje własne (7.51) oscylatora harmonicznego i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle k | x | n \rangle &= \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \sqrt{\frac{1}{2^k k! 2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} x^2\right) \\ &\quad \times H_k\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) x H_n\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right), \end{aligned} \quad (7.54)$$

przy czym zwracamy uwagę na x pomiędzy wielomianami Hermite'a. Dokonujemy zamiany zmiennych identycznej jak w (7.46) i całka powyższa przyjmuje postać

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{H_k(y) y H_n(y)}{\sqrt{\pi 2^k k! 2^n n!}} e^{-y^2}. \quad (7.55)$$

Zauważmy, że przed całką pojawia się naturalna długość (7.19), a funkcja podcałkowa jest bezwymiarowa. Całka występująca w (7.55) jest identyczna z całką $I_{kn}^{(1)}$, obliczoną w dodatku A i daną wzorem (A.47), który jest tu najwygodniejszy. Korzystając z niego, otrzymujemy

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{1}{2^k k! 2^n n!}} \left[2^{k-1} k! \delta_{k,n+1} + 2^k (k+1)! \delta_{k,n-1} \right]. \quad (7.56)$$

Dalsze przekształcenia polegają na systematycznym wykorzystaniu delt Kroneckera, co prowadzi do

$$\begin{aligned} \langle k | x | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\frac{2^n (n+1)!}{\sqrt{2^{n+1} (n+1)! 2^n n!}} \delta_{k,n+1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2^{n-1} n!}{\sqrt{2^{n-1} (n-1)! 2^n n!}} \delta_{k,n-1} \right]. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Dalsze kroki to proste uproszczenia, co w końcu daje

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1} \right], \quad (7.58)$$

i stanowi końcowy rezultat. Z uzyskanej relacji wynika, że wartość oczekiwana położenia dla oscylatora znajdującego się w stanie własnym energii ψ_n wynosi

$$\langle x \rangle = \langle n | x | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) x \psi_n(x) = 0, \quad (7.59)$$

czego mnożna by od razu oczekivać, bowiem funkcje $\psi_n(x)$ mają określoną parzystość, zatem funkcja podcałkowa jest nieparzysta i całka musi zniknąć. Wynik (7.59) (nieco niescisłe) mówi, że oscylator "najczęściej" przebywa w $x = 0$, co wydaje się być zgodne z intuicją fizyczną.

7.3.2 Element macierzowy operatora pędu

W tym wypadku, znów wprost definicji (4.108) i (4.30) mamy

$$\begin{aligned}\langle \psi_k | \hat{P}_x | \psi_n \rangle &= \langle k | p | n \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \hat{P}_x \psi_n(x) = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \frac{d}{dx} \psi_n(x).\end{aligned}\quad (7.60)$$

Podstawiamy funkcje własne oscylatora harmonicznego z (7.51) i dostajemy

$$\begin{aligned}\langle k | p | n \rangle &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2^k k! 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \\ &\quad \times H_k\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \frac{d}{dx} \left[\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \right].\end{aligned}\quad (7.61)$$

Ponownie dokonujemy zamiany zmiennej całkowania zgodnie z (7.46). Wobec tego

$$\begin{aligned}\langle k | p | n \rangle &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{2^k k! 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2/2} H_k(y) \frac{d}{dy} \left[e^{-y^2/2} H_n(y) \right] \\ &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi 2^k k! 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} H_k(y) \left[-y H_n(y) + \frac{d H_n(y)}{dy} \right].\end{aligned}\quad (7.62)$$

Na mocy relacji rekurencyjnej (7.41) eliminujemy pochodną wielomianu Hermite'a

$$\langle k | p | n \rangle = i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{\pi 2^k k! 2^n n!}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} H_k(y) \left[y H_n(y) - 2n H_{n-1}(y) \right]. \quad (7.63)$$

Jest to suma dwóch całek. Pierwszą z nich jest już znana całka $I_{kn}^{(1)}$, a druga to po prostu całka ortogonalizacyjna (7.39). Wobec tego piszemy

$$\begin{aligned}\langle k | p | n \rangle &= i \sqrt{m\omega\hbar} \sqrt{\frac{1}{2^k k! 2^n n!}} \left[2^{k-1} k! \delta_{k,n+1} \right. \\ &\quad \left. + 2^k (k+1)! \delta_{k,n-1} - 2n 2^k k! \delta_{k,n-1} \right].\end{aligned}\quad (7.64)$$

Dalsze obliczenia biegą bardzo podobnie jak w przypadku elementu $\langle k | x | n \rangle$. Najpierw, dzięki deltom Kroneckera eliminujemy indeks k , potem po prostu upraszczamy. Ponadto dwa ostatnie składniki zawierają tę samą deltę – można je łatwo połączyć. W rezultacie tych przekształceń otrzymujemy poszukiwany element macierzowy operatora pędu

$$\langle k | p | n \rangle = i \sqrt{m\omega\hbar} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k,n+1} - \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1} \right], \quad (7.65)$$

Zwróćmy uwagę, że jest on czysto urojony, co może być niepokojące, bowiem pęd jest obserwabłą fizyczną. Nie ma jednak powodu do obaw, ponieważ element macierzowy dla którego $k \neq n$ nie jest wielkością bezpośrednio mierzalną. Taką jest wartość oczekiwana

$\langle n | p | n \rangle$, która, ze względu na obecność delta Kroneckera, zeruje się. Wynika to zresztą wprost z definicji

$$\langle p \rangle = \langle n | p | n \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \frac{d}{dx} \psi_n(x) = 0, \quad (7.66)$$

bo $\psi_n(x)$ i jej pochodna mają odwrotne parzystości. Funkcja podcałkowa jest znów nieparzysta, całka daje zero. Znów interpretacja jest dość intuicyjna. Oscylator równie często porusza się w prawo, co w lewo. Średnio rzecz biorąc jego pęd jest równy zeru.

7.3.3 Elementy macierzowe $\langle k | x^2 | n \rangle$ oraz $\langle k | p^2 | n \rangle$

Elementy te można oczywiście obliczać posługując się tymi samymi metodami. Ze względu na kwadraty operatorów położenia i pędu obliczenia są nieco bardziej żmudne, choć nie powinny przedstawać trudności koncepcyjnych. Na przykład obliczając $\langle k | \hat{x}^2 | n \rangle$ można dwukrotnie zastosować regułę rekurencyjną (7.40), co sprawia, że rachunki "puchną". Nie przedstawiamy tu obliczeń, a jedynie podajemy końcowe rezultaty. I tak, element macierzowy kwadratu operatora położenia ma postać

$$\begin{aligned} \langle k | x^2 | n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) x^2 \psi_n(x) \\ &= \frac{\hbar}{m\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{k,n} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \delta_{k,n-2} + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \delta_{k,n+2} \right]. \end{aligned} \quad (7.67)$$

Natomiast element macierzowy kwadratu operatora pędu to

$$\begin{aligned} \langle k | p^2 | n \rangle &= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} \\ &= m\omega\hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{k,n} - \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \delta_{k,n-2} - \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \delta_{k,n+2} \right]. \end{aligned} \quad (7.68)$$

W jednym z dalszych rozdziałów (patrz *Zagadnienia Dodatkowe*) wprowadzimy zupełnie inny sposób opisu oscylatora harmonicznego. Pokażemy, że żmudne obliczanie całek można zastąpić niemal automatycznym formalizmem, który pozwala błyskawicznie znajdować omawiane tu elementy macierzowe. Tym niemniej, warto choć raz dokonać obliczeń takich jak te przedstawione powyżej i w Dodatku A.

7.3.4 Zasada nieoznaczoności dla oscylatora w stanie $\psi_n(x)$

Przy omawianiu zasady nieoznaczoności położenie-pęd mówiliśmy, że nie ma takich stanów kwantowo-mechanicznych, w których dyspersje położenia i pędu zerują się jednocześnie. Zobaczmy jak to jest dla oscylatora harmonicznego będącego w jednym ze stanów własnych $\psi_n(x)$. Obliczenia dyspersji są elementarne (indeks n wskazuje, że badamy stan

własny ψ_n energii (hamiltonianu) oscylatora harmonicznego)

$$\sigma_n^2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (7.69a)$$

$$\sigma_n^2(p) = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle = m\omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (7.69b)$$

bowiem zgodnie z (7.59) i (7.66) wartości oczekiwane położenia i pędu znikają, natomiast ze wzorów (7.67) i (7.68), w których bierzemy $k = n$, wynikają średnie kwadratów

$$\langle n | x^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \langle n | p^2 | n \rangle = m\omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (7.70)$$

co wykorzystaliśmy w dyspersjach (7.69). Ich iloczyn ma więc wartość

$$\sigma_n^2(x) \sigma_n^2(p) = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (7.71)$$

Zasada nieoznaczoności położenie-pęd (6.29) orzeka, że $\sigma_n^2(x) \sigma_n^2(p) \geq \frac{\hbar^2}{4}$. Jest więc ona oczywiście spełniona (ostra nierówność) dla $n > 0$. Natomiast dla $n = 0$ (stan podstawowy) jest minimalizowana.

Zauważmy ponadto, że (w stanie ψ_n) wartość oczekiwana energii wynosi

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle n | \hat{H} | n \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle n | p^2 | n \rangle + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle n | x^2 | n \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) = E_n. \end{aligned} \quad (7.72)$$

Powinniśmy spodziewać się właśnie takiego wyniku, ponieważ ψ_n to (stacjonarny) stan własny odpowiadający energii własnej E_n . Wiemy zaś, że energia układu fizycznego będącego w stanie stacjonarnym nie zmienia się.

Zwróćmy uwagę, że z relacji (7.71) i (7.72) wynika

$$\sigma_n^2(x) \sigma_n^2(p) = \frac{E_n^2}{\omega^2}. \quad (7.73)$$

Stanowi podstawowemu ($n = 0$) odpowiada więc

$$\sigma_0^2(x) \sigma_0^2(p) = \frac{1}{4} \hbar^2. \quad (7.74)$$

co jest minimalną wartością, jaką dopuszcza zasada nieoznaczoności. W przypadku klasycznym mamy natomiast $E_{min} = 0$. Gdyby tak było w sytuacji kwantowo-mechanicznej, oznaczałoby to, że $\sigma_0^2(x) \sigma_0^2(p) = 0$, co jest ewidentnie sprzeczne z zasadą nieoznaczoności. Możemy więc powiedzieć, że fakt iż $E_0 \neq 0$ jest konsekwencją zasady nieoznaczoności. W następnej sekcji pokażemy, że tak rzeczywiście jest. Innymi słowy, udowodnimy, że zasada nieoznaczoności wymaga, żeby energie stanów własnych oscylatora spełniały nierówność $\langle E \rangle \geq \frac{1}{2}\hbar\omega$. A stąd już prosty wniosek, że energia minimalna (energia stanu podstawowego, $n = 0$) musi być równa $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

7.3.5 Szacowanie energii stanu podstawowego z zasady nieoznaczoności

Celem naszym jest przebadanie wartości oczekiwanej energii oscylatora. Łącząc relacje (7.69) i (7.72) możemy napisać

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \sigma^2(p) + \frac{1}{2} m\omega^2 \sigma^2(x), \quad (7.75)$$

gdzie pominęliśmy indeks n . Na mocy zasady nieoznaczoności (6.29) mamy

$$\sigma^2(p) \geq \frac{\hbar^2}{4 \sigma^2(x)}. \quad (7.76)$$

Za pomocą tej relacji eliminujemy w (7.75) dyspersję pędu i zmniejszamy prawą stronę (lewa jest niezmieniona). Prowadzi to nierówności

$$\langle E \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8my} + \frac{1}{2} m\omega^2 y, \quad (7.77)$$

gdzie dla wygody oznaczyliśmy $y = \sigma^2(x)$. Wprowadźmy teraz funkcję pomocniczą

$$g(y) = \frac{\hbar^2}{8my} + \frac{1}{2} m\omega^2 y. \quad (7.78)$$

Wartości tej funkcji są nieujemne, ponieważ dyspersja $y = \sigma^2(x) \geq 0$. Ponadto

$$\lim_{y \rightarrow 0} g(y) = +\infty, \quad \lim_{y \rightarrow +\infty} g(y) = +\infty, \quad (7.79)$$

a więc funkcja $g(y)$ (prawa strona nierówności (7.77)) musi mieć minimum. Pochodna funkcji $g(y)$ to

$$g'(y) = -\frac{\hbar^2}{8my^2} + \frac{1}{2} m\omega^2. \quad (7.80)$$

Łatwo obliczamy, że pochodna znika dla

$$y_1 = \pm \frac{\hbar}{2m\omega}. \quad (7.81)$$

Rozwiązanie ujemne odrzucamy (y jest nieujemne).

Wracamy do (7.77). Oszacowanie minimalnej wartości $\langle E \rangle$ otrzymamy, gdy podstawimy y_1 minimalizujące prawą stronę, bowiem dla dużych n energia $\langle E \rangle$, zgodnie z (7.72), może być także duża. Proste obliczenia prowadzą do wniosku, że

$$\langle E \rangle \geq \frac{1}{2} \hbar\omega, \quad (7.82)$$

co jest zgodne z minimum energii wynikającym z warunku kwantowania. Energia stanu podstawowego $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ jest więc faktycznie konsekwencją zasady nieoznaczoności.

Na zakończenie warto powiedzieć, że równie dobrze moglibyśmy wyznaczyć z zasady nieoznaczoności dyspersję $\sigma^2(x)$ i wyeliminować ją z (7.75). Analogiczne rozumowanie pozwala ponownie uzyskać minimum dla

$$\sigma^2(p) = y_2 = \frac{1}{2} m \hbar \omega. \quad (7.83)$$

Zauważmy, że dyspersje y_1 oraz y_2 minimalizujące prawą stronę (7.75) dają

$$\sigma^2(x) \cdot \sigma^2(p) = \frac{\hbar}{2m\omega} \cdot \frac{m\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar^2}{4}, \quad (7.84)$$

czyli rzeczywiście minimalizują zasadę nieoznaczoności.

Rozdział 8

Notacja Diraca

8.1 Abstrakcyjna przestrzeń wektorów stanu

Do tej pory posługiwaliśmy się postulatem mówiącym, że kwantowo-mechaniczny stan układu fizycznego jest w pełni opisany funkcją falową $\psi(\vec{r})$ (dla cząstki bezspinowej, por. (2.3)). Funkcję falową mogliśmy rozkładać w bazie funkcji własnych takiego, czy innego operatora – obserwabli, otrzymując zbiór liczb – współczynników rozkładu, czy też amplitud prawdopodobieństwa. Przy wyborze innej obserwabli (inne funkcje własne) rozkład, zatem i współczynniki byłyby już inne. Mamy więc do czynienia z sytuacją podobną jak w przypadku zwykłych wektorów z przestrzeni \mathbb{R}^3 , gdzie każdy wektor jest opisany trzema liczbami – składowymi (współrzędnymi) w wybranym układzie współrzędnych. Zmiana układu odniesienia prowadzi do innej trójki liczb. Jednak wektor, jako obiekt geometryczny pozostaje zawsze ten sam. Koncepcja ta sprawia, że przy formułowaniu ogólnych zasad (praw fizyki, np. prawa dynamiki Newtona, równania Maxwella) używamy wektorów, w związku z czym nie potrzebujemy odwoływać się do jakiegokolwiek układu współrzędnych.

Podobnym podejściem posłużymy się i teraz – w mechanice kwantowej. Każdemu stanowi kwantowo-mechanicznego układu (np. cząstce) przypisujemy pewien wektor, który oznaczamy przez $|\psi\rangle$, z pewnej przestrzeni Hilberta (zupełnej i ośrodkowej przestrzeni wektorowej z iloczynem skalarnym, nad całem liczb zespolonych). Formalnie pisząc, dokonujemy przyporządkowania

$$\psi(\vec{r}) \in \mathcal{F} \longrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (8.1)$$

Podkreślimy, że w wektorze $|\psi\rangle$ nie ma żadnej zależności od wektora \vec{r} . Wektorowa przestrzeń Hilberta \mathcal{H} ma, jak to się czasem mówi, charakter abstrakcyjny. Zanim przejdziemy do znacznie bardziej szczegółowego omówienia związku (8.1), poczynimy pewne intuicyjne uwagi. Otóż na relację tę można spojrzeć tak, jak na odpowiedniość między trójką liczb – składowymi wektora z \mathbb{R}^3 w pewnym układzie współrzędnych, a wektorem – obiektem geometrycznym, który już w żaden sposób nie zależy od układu odniesienia. Wartości funkcji falowej w kolejnych punktach \vec{r} (choć jest ich nieskończenie wiele) spełniają rolę analogiczną do składowych zwykłego wektora. Podejście takie nie jest jedynie sformalizowane, ale pozwala na znaczące uproszczenie rozwiązywania problemów mechaniki kwantowej.

zowaniem mechaniki kwantowej. Pozwala ono na łatwo uchwytnie uogólnienia. Są takie sytuacje (np. cząstka ze spinem), dla których nie daje się wprowadzić funkcji falowych, w takim sensie o jakim była mowa do tej pory. Natomiast opis za pomocą formalnych wektorów jest stosunkowo prosty.

Dlatego też postulat o opisie stanu układu sformułujemy inaczej.

Postulujemy, że stan układu fizycznego jest opisany przez pewien wektor (wektor stanu lub po prostu stan), należący do odpowiednio dobranej (abstrakcyjnej) przestrzeni Hilberta. Dodatkowo będziemy żądać, aby wektor ten był unormowany do jedności

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\| = 1. \quad (8.2)$$

Normę wektora obliczamy za pomocą iloczynu skalarnego, właściwego dla przestrzeni \mathcal{H} , ale na razie nie mówimy, w jaki sposób jest on obliczany. Żądanie unormowania potrzebne jest do utrzymania interpretacji probabilistycznej. W dalszej części tego rozdziału omówimy formalizm wektorów stanu.

Warto wspomnieć, że w niektórych źródłach mówi się, że stan układu kwantowo-mechanicznego określa "promień" w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Stwierdzenie to oznacza, że zarówno unormowany wektor fajowy $|\psi\rangle$ jak i "rozciągnięty" $|\psi'\rangle = \alpha|\psi\rangle$, gdzie $\alpha \in \mathbb{C}$, oznaczają ten sam stan. Jest to jednak trochę "naciągane", co wynika stąd, że w mechanice kwantowej kluczową rolę odgrywa zasad superpozycji, o której mówiliśmy wcześniej (wektory w przestrzeni Hilberta można dodawać). Łatwo można zrozumieć co to jest superpozycja dwóch unormowanych wektorów (także, ale oddziennie, unormowana). Natomiast nie wiadomo, co to jest superpozycja dwóch "promieni". Jest to argument za ograniczeniem się do unormowanych funkcji falowych.

8.2 Kety i bra. Notacja Diraca

Niech \mathcal{H} oznacza pewną przestrzeń Hilberta. Kętem nazwiemy element tej przestrzeni, czyli po prostu wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Szczegóły związku pomiędzy ketami a funkcjami falowymi omówimy później. Przestrzeń funkcji falowych \mathcal{F} i przestrzeń Hilberta \mathcal{H} są izomorficzne, mimo to jednak będziemy rozróżniać między nimi tak, jak rozróżniamy trójki liczb i obiekty geometryczne, jakimi są zwykłe trójwymiarowe wektory. Podkreślimy jeszcze raz, że w kęcie $|\psi\rangle$ nie ma żadnej zależności od położenia \vec{r} . W funkcji falowej $\psi(\vec{r})$ punkt \vec{r} ma charakter pewnego (uprzywilejowanego) układu odniesienia. Teraz chcemy o tym zapomnieć, a dalej traktować ów układ odniesienia na równi z jakimkolwiek innym. Wróćmy do tych problemów nieco dalej, gdy będziemy mówić o tzw. reprezentacjach.

Przestrzeń \mathcal{H} jest przestrzenią Hilberta, jest więc wyposażona w iloczyn skalarny

$$|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H} \longrightarrow \langle\psi|\phi\rangle \in \mathbb{C}, \quad (8.3)$$

przy czym sposób obliczania powinien być zadany oddzielnym przepisem, który na razie przyjmujemy za niesprecyzowany. Własności tego iloczynu skalarnego są oczywiście formalnie identyczne z relacjami (4.4). Mimo to wypiszmy je raz jeszcze (ale już bez komentarzy, które oczywiście są takie same jak poprzednio)

$$\bullet \quad \langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*, \quad (8.4a)$$

$$\bullet \quad \langle \varphi | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle, \quad \text{gdzie } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}, \quad (8.4b)$$

$$\bullet \quad \langle \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 | \psi \rangle = \lambda_1^* \langle \varphi_1 | \psi \rangle + \lambda_2^* \langle \varphi_2 | \psi \rangle, \quad (8.4c)$$

$$\bullet \quad \langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2 \in \mathbb{R}, \quad \|\psi\| \geq 0, \quad \text{oraz} \quad \|\psi\| = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = 0. \quad (8.4d)$$

Wektor $|\psi\rangle$ nazwaliśmy ketem. Wygodnie jest nazwać

$$\langle \psi | \quad - \quad \text{bra.} \quad (8.5)$$

Iloczyn skalarny $\langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}$ jest "bra-ketem". Nazwę tę wprowadził Dirac, bowiem *bracket* oznacza po angielsku nawias. Mówiąc ściśle, zbiór wszystkich bra tworzy tzw. przestrzeń dualną \mathcal{H}^* – przestrzeń funkcjonalów liniowych działających na przestrzeni wektorowej \mathcal{H} . Nie będziemy jednak omawiać aspektów matematycznych¹. Tutaj poprzedzimy na stwierdzeniu, że bra $\langle \chi |$ jest obiektem matematycznym, który w działaniu na wektor (ket) $|\psi\rangle$ produkuje liczbę zespoloną, równą iloczynowi skalarnemu wektorów (ketów) $|\chi\rangle$ oraz $|\psi\rangle$:

$$\left. \begin{array}{l} |\psi\rangle \in \mathcal{H} \\ \langle \chi | \in \mathcal{H}^* \end{array} \right\} \longrightarrow \langle \chi | \psi \rangle \in \mathbb{C}. \quad (8.6)$$

Odpowiedniość pomiędzy ketami i bra oznaczamy znakiem \dagger (sprzężenia hermitowskiego) i napiszemy

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \xrightarrow{\text{operacja } \dagger} |\varphi\rangle^\dagger = \langle \varphi | \in \mathcal{H}^*. \quad (8.7)$$

Nie wchodząc w niuanse matematyczne przyjmiemy również, że każdemu bra odpowiada ket, więc dodatkowo określmy operację odwrotną

$$\mathcal{H}^* \ni \langle \varphi | \xrightarrow{\text{operacja } \dagger} \langle \varphi |^\dagger = |\varphi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (8.8)$$

Łącząc obie relacje widzimy, że złożenie dwóch operacji \dagger działa następująco

$$|\varphi\rangle^{\dagger\dagger} = (|\varphi\rangle^\dagger)^\dagger = (\langle \varphi |)^\dagger = |\varphi\rangle. \quad (8.9)$$

Przyjmiemy tu bez dowodu, że operacja \dagger jest antyliniowa, tzn. ketowi $|f\rangle$ będącemu kombinacji liniowej $|f\rangle = \lambda_1 |\varphi_1\rangle + \lambda_2 |\varphi_2\rangle$ (gdzie $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$) odpowiada bra $\langle f | = |\varphi\rangle^\dagger$

¹ Nie przedstawiamy tu kwestii związków z przestrzenią dualną, bowiem nie jest naszym celem dyskusja matematycznych aspektów mechaniki kwantowej. Zainteresowanych odsyłamy do podręczników fizyki matematycznej, a także do *Uzupełnień*.

takie, że

$$\begin{aligned} |f\rangle^\dagger &= (\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle)^\dagger \\ &= \lambda_1^*|\varphi_1\rangle^\dagger + \lambda_2^*|\varphi_2\rangle^\dagger = \lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2| = \langle f|. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Relacja ta dobrze kojarzy się z własnościami sprzężenia hermitowskiego. Stąd zresztą wynika zastosowanie znaku \dagger do oznaczenia odpowiedniości ket \leftrightarrow bra.

Uwaga : W tym miejscu należy wyjaśnić możliwe nieporozumienie notacyjne. Mnożenie keta (wektora) przez liczbę zespoloną możemy zapisać jako

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle. \quad (8.11)$$

Jakiemu bra odpowiada powyższy ket? Można powiedzieć, że ketowi $|\lambda\psi\rangle$ odpowiada bra $\langle\lambda\psi|$. Jednakże na mocy (8.10)

$$\langle\lambda\psi| = |\lambda\psi\rangle^\dagger = (\lambda|\psi\rangle)^\dagger = \lambda^*\langle\psi|. \quad (8.12)$$

"Wyciągając" liczbę $\lambda \in \mathbb{C}$ z bra musimy pamiętać o antyliniowości. Warto ten fakt skojarzyć także z antyliniowością iloczynu skalarnego w pierwszym składniku (8.4c).

8.3 Operatory liniowe

8.3.1 Operatory, kety i bra

Nie wprowadzamy tu nieznanych składiną informacji, wręcz odwrotnie, przypominamy (choć może w nieco innym języku) dobrze znane fakty (patrz (4.16) – (4.19)). Naszym celem jest przede wszystkim wyjaśnienie kwestii notacyjnych. Operator \hat{A} odwzorowuje przestrzeń \mathcal{H} w siebie

$$\mathcal{H} \ni |\psi\rangle \xrightarrow{\hat{A}} |\psi'\rangle \in \mathcal{H}, \quad \text{przy czym} \quad |\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle. \quad (8.13)$$

Ograniczamy się do klasy operatorów liniowych, to znaczy takich, że

$$\hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle, \quad \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}. \quad (8.14)$$

Operatory można dodawać, mnożyć przez liczbę zespoloną, co raczej nie wymaga komentarzy. Natomiast iloczyn dwóch operatorów rozumiemy jako złożenie dwóch odwzorowań

$$(\hat{B}\hat{A})|\psi\rangle = \hat{B}[\hat{A}|\psi\rangle] = \hat{B}|\psi'\rangle. \quad (8.15)$$

Takie złożenie jest na ogół nieprzemienne, więc znów pojawia się pojęcie komutatora dwóch operatorów

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (8.16)$$

Pojęcie elementu macierzowego wprowadziliśmy już uprzednio (patrz (4.30)) za pomocą całki – iloczynu skalarnego w przestrzeni funkcyjnej \mathcal{F} . Tu zachowamy formalne podobieństwo, pisząc

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \varphi | (\hat{A} | \psi \rangle) = \langle \varphi | \psi' \rangle \in \mathbb{C}, \quad (8.17)$$

co interpretujemy jako iloczyn skalarny wektorów $|\varphi\rangle$ i $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ (lub jako bra $\langle\varphi|$ działające na ket $|\psi'\rangle$). Zauważmy raz jeszcze, że w przeciwnieństwie do (4.30), nie przesądzamy tu niczego o sposobie obliczania iloczynu skalarnego $\langle\varphi|\psi'\rangle$.

Możliwa jest też inna interpretacja wzoru (8.17). Możemy bowiem napisać

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = (\langle \varphi | \hat{A}) | \psi \rangle \quad (8.18)$$

i potraktować $\langle\varphi'| = \langle\varphi|\hat{A}$ jako pewne nowe bra.

Podkreślmy, że porządek w jakim wypisywane są poszczególne człony wyrażeń, jest bardzo istotny. $\langle\varphi|\hat{A}$ to pewne nowe bra z przestrzeni \mathcal{H}^* , które może dalej działać na ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Wobec tego

$$[\langle\varphi|\hat{A}]|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\varphi'|\psi\rangle \in \mathbb{C}. \quad (8.19)$$

Z drugiej strony, gdybyśmy napisali w odwrotnej kolejności, tj. $\hat{A}\langle\varphi|$, to wtedy mamy

$$\begin{aligned} [\hat{A}\langle\varphi|]|\psi\rangle &= \hat{A}\langle\varphi|\psi\rangle = \hat{A} \cdot \{\text{liczba zespolona}\} \\ &= \hat{A}' - \text{pewien nowy operator}, \end{aligned} \quad (8.20)$$

a więc coś zupełnie innego niż w (8.19).

8.3.2 Operator rzutowy

Warto omówić jeszcze jedną kwestię. A mianowicie zanalizujmy wielkość $|\varphi\rangle\langle\psi|$. Łatwo zauważyc, że dla dowolnego keta

$$|\phi\rangle \in \mathcal{H} \longrightarrow \left(|\varphi\rangle\langle\psi| \right) |\phi\rangle = |\varphi\rangle\langle\psi|\phi\rangle \in \mathcal{H}, \quad (8.21)$$

bowiem iloczyn skalarny $\langle\psi|\phi\rangle$ jest liczbą, zaś iloczyn keta i liczby zespolonej to wektor z \mathcal{H} . Wobec tego

$$|\varphi\rangle\langle\psi| = \{\text{operator na } \mathcal{H}\}. \quad (8.22)$$

Niech teraz $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie unormowany do jedności, tzn. $\langle\phi|\phi\rangle = 1$. Zbadajmy szczególny przypadek operatora typu (8.22)

$$\mathbf{P}_\phi = |\phi\rangle\langle\phi|. \quad (8.23)$$

Operator ten działając na dowolny ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ daje nam

$$\mathbf{P}_\phi |\psi\rangle = |\phi\rangle \langle \phi| \psi\rangle, \quad (8.24)$$

a więc wektor proporcjonalny do keta $|\phi\rangle$. Współczynnikiem proporcjonalności jest iloczyn skalarny $\langle \phi| \psi\rangle$, który przez analogię ze standardową geometrią, możemy interpretować jako długość rzutu wektora $|\psi\rangle$ na unormowany wektor $|\phi\rangle$ lub jako cosinus kąta pomiędzy dwoma unormowanymi wektorami $|\phi\rangle$ i $|\psi\rangle$. Zatem \mathbf{P}_ϕ w/g wzoru (8.24) daje rzut $|\psi\rangle$ na $|\phi\rangle$. Dlatego też operator \mathbf{P}_ϕ nazywamy operatorem rzutowym, lub projektorem (na $|\phi\rangle$). Operator ten jest idempotentny, tzn.

$$\mathbf{P}_\phi^2 = |\phi\rangle \langle \phi| \phi\rangle \langle \phi| = |\phi\rangle \langle \phi| = \mathbf{P}_\phi, \quad (8.25)$$

co wynika z unormowania keta $|\phi\rangle$. Własność idempotentności jest typowa dla operatorów rzutowych. Operatory rzutowe są często spotykane w formalizmie mechaniki kwantowej, dlatego też o nich mówimy.

8.4 Sprzężenia hermitowskie w notacji Diraca

8.4.1 Definicja operatora sprzężonego

Operator \hat{A} działając na (wektor) ket $|\psi\rangle$ produkuje inny wektor $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$. Wektoriowi temu, na mocy odpowiedniości (8.7) odpowiada bra $\langle \psi'|$, które zapisujemy w postaci

$$\langle \psi'| = (\langle \psi'|)^\dagger = (\hat{A}|\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi| \hat{A}^\dagger, \quad (8.26)$$

przy czym ostatnią równość traktujemy jako definicję. A zatem operator \hat{A} przekształca $|\psi\rangle$ na $|\psi'\rangle$, zaś \hat{A}^\dagger pozwala zbudować nowe bra $\langle \psi'| = \langle \psi| \hat{A}^\dagger$ ze starego bra $\langle \psi|$. Przyporządkowanie to możemy też zapisać jako

$$\{\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle\} \longleftrightarrow \{\langle \psi'| = \langle \psi| \hat{A}^\dagger\}, \quad (8.27)$$

Powyższe relacje określają więc operator \hat{A}^\dagger – czyli operator sprzężony².

8.4.2 Własności sprzężenia hermitowskiego

Z określenia sprzężenia operatora wyprowadzimy jeszcze inną własność \hat{A}^\dagger . Niech $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ – dowolny ket. Wówczas z własności iloczynu skalarnego mamy

$$\langle \varphi| \psi'\rangle = \langle \psi'| \varphi\rangle^*. \quad (8.28)$$

Po lewej kładziemy $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, a po prawej wstawiamy odpowiednie bra zgodnie z relacją (8.27). Wobec tego

$$\langle \varphi| \hat{A}|\psi\rangle = \langle \psi| \hat{A}^\dagger| \varphi\rangle^*. \quad (8.29)$$

²Rozszerzoną dyskusję tego zagadnienia można znaleźć w *Uzupełnieniach*.

Równoważnie, przez zespolone sprzężenie zespolone obu stron, możemy napisać

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle, \quad (8.30)$$

dla dowolnych ketów $|\varphi\rangle$ i $|\psi\rangle$. Formuły (8.29) lub (8.30) można uznać za definicję operatora \hat{A}^\dagger sprzężonego do \hat{A} . Wzory te są analogiczne do definicji sprzężenia operatora w przestrzeni funkcji falowych (por. (4.32) i (4.33)). Widać to szczególnie wyraźnie, gdy zapiszemy inaczej lewą stronę, a mianowicie

$$\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \left[\langle \varphi | \left(\hat{A} | \psi \rangle \right) \right]^* = \langle (\hat{A} \psi) | \varphi \rangle \quad (8.31)$$

co wynika z własności (8.4a) iloczynu skalarnego. Wynik ten możemy teraz przyrównać do prawej strony wspomnianej relacji (8.30). Prowadzi to do

$$\langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \varphi \rangle. \quad (8.32)$$

Otrzymaliśmy więc znana już regułę "przerzucania" operatora \hat{A} z lewego do prawego członu iloczynu skalarnego. Nasze wyniki są jednak dosyć formalne. Nie jest na razie oczywiste, jak się one tłumaczą na język funkcji falowych, bowiem nie jest tu określony sposób obliczania iloczynu skalarnego. Problem ten omówimy później, poruszając kwestie tzw. reprezentacji w przestrzeni ketów (przestrzeni Hilberta \mathcal{H}).

Operacja sprzężenia hermitowskiego operatorów ma dobrze znane własności (4.35). Dla porządku podamy je³ również tutaj

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger, & (\hat{A} \hat{B})^\dagger &= \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger, \\ (\hat{A}^\dagger)^\dagger &= \hat{A}, & (\lambda \hat{A})^\dagger &= \lambda^* \hat{A}^\dagger, \quad \text{dla } \lambda \in \mathbb{C}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

8.4.3 Uwagi dodatkowe i przykłady

Mogą się tu pojawić nieporozumienia podobne do tych, które dyskutowaliśmy w odniesieniu do relacji (8.11) i (8.12). Nie jest mianowicie oczywiste, co znaczy zapis $|\hat{A}\psi\rangle$ oraz $\langle \hat{A}\psi|$. Wyjaśniamy to przyjmując następującą umowę. $|\hat{A}\psi\rangle$ jest innym zapisem keta $\hat{A}|\psi\rangle$, natomiast $\langle \hat{A}\psi|$ jest to bra stwarzyszone z ketem $\hat{A}|\psi\rangle$, czyli

$$|\hat{A}\psi\rangle \equiv \hat{A}|\psi\rangle \quad \text{oraz} \quad \langle \hat{A}\psi| \equiv \langle \psi | \hat{A}^\dagger, \quad (8.34)$$

co powinno zapobiegać ewentualnym nieporozumieniom.

Rozważymy teraz kilka prostych przykładów posługiwania się wprowadzonym formalizmem i notacją Diraca. Nie wnoszą one nic nowego, lecz są pozytecznymi i zalecanymi ćwiczeniami.

³Ich dowody, w języku właściwym dla niniejszych rozważań (notacji Diraca), można znaleźć w *Uzupełnieniach*.

1. Reguły (8.34) "wyjmowania" operatorów z bra wykorzystamy w (8.29), to jest we wzorze $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle^*$. Po lewej stronie znaku równości operator "wciągnemy" w prawo, a po prawej w lewo. Otrzymujemy

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle^*. \quad (8.35)$$

Ponieważ $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle$, oraz $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger = \langle\hat{A}\psi|$, więc widzimy, że relacja (8.35) to nic innego niż własność $\langle\varphi|\psi'\rangle = \langle\psi'|\varphi\rangle^*$ iloczynu skalarnego. Potwierdza to wewnętrzną spójność formalizmu.

2. Rozważymy wyrażenie $\langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle$. Na mocy reguł (8.34) i (8.33) otrzymujemy

$$\langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | (\hat{A}^\dagger)^\dagger | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle. \quad (8.36)$$

Relacja powyższa bywa czasem używana w celu zdefiniowania operatora sprzężonego \hat{A}^\dagger do operatora \hat{A} . Ponownie uzyskujemy sposób "przerzucania" operatora z lewej do prawej strony (lub odwrotnie) iloczynu skalarnego.

3. Nietrudno jest wykazać, że ze wzór (8.36) jest równoważny relacji (8.30). Weźmy sprzężenie zespolone po obu stronach (8.36):

$$[\langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle]^* = \langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle^*. \quad (8.37)$$

Przekształcamy prawą stronę korzystając z własności iloczynu skalarnego

$$[\langle \hat{A}^\dagger \varphi | \psi \rangle]^* = \langle \hat{A} \psi | \varphi \rangle. \quad (8.38)$$

"Wyjmując" operatory zgodnie z (8.34), po lewej mamy $\hat{A}^{\dagger\dagger} = \hat{A}$ i dostajemy

$$[\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle]^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle. \quad (8.39)$$

Nawias kwadratowy można opuścić i odtwarza się relacja (8.30).

Powyzsze przykłady pokazują, że notacja Diraca umożliwia proste i szybkie formalne rachunki i to bez odwoływania się do niuansów matematycznych. Pamiętać należy o omówionych wyżej zasadach "wyjmowania" operatorów z ketów i bra, a także o kolejności obiektów, którymi manipujemy.

8.4.4 Notacja Diraca – reguły mnemotechniczne

Ponieważ sprzęganie po hermitowsku jest często wykorzystywane w obliczeniach kwantowo-mechanicznych, warto jest zebrać omówione fakty i przedstawić procedurę obliczeń w postaci reguł, o praktycznym mnemotechnicznym charakterze. Obliczając sprzężenie hermitowskie trzeba więc:

- dokonać następujących zamian wielkości

$$\lambda \longrightarrow \lambda^* \quad \text{dla } \lambda \in \mathbb{C}, \quad (8.40a)$$

$$|\psi\rangle \longrightarrow \langle\psi| \quad \text{dla } |\psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad \langle\psi| \in \mathcal{H}^*, \quad (8.40b)$$

$$\langle\varphi| \longrightarrow |\varphi\rangle \quad \text{dla } \langle\varphi| \in \mathcal{H}^*, \quad |\varphi\rangle \in \mathcal{H}, \quad (8.40c)$$

$$\hat{A} \longrightarrow \hat{A}^\dagger \quad \text{dla } \hat{A} \text{ operator liniowy na } \mathcal{H}. \quad (8.40d)$$

- Odwrócić porządek wszystkich wielkości, choć w wypadku liczb zespolonych to nie ma znaczenia (liczby te są przemienne z wszelkimi innymi obiektami).

Dla przykładu zastosowania powyższych reguł postępowania, rozważmy wielkość (nie jest przy tym ważne, czy ma ona jakikolwiek sens fizyczny lub matematyczny, czy nie)

$$\begin{aligned} [\lambda\langle u|\hat{A}|v\rangle|w\rangle\hat{B}\langle\psi|]^\dagger &= |\psi\rangle\hat{B}^\dagger\langle w|\langle v|\hat{A}^\dagger|u\rangle\lambda^* \\ &= \lambda^*\langle v|\hat{A}^\dagger|u\rangle|\psi\rangle\hat{B}^\dagger\langle w| \end{aligned} \quad (8.41)$$

W ostatnim kroku liczbę zespoloną λ^* i element macierzowy $\langle\psi|\hat{A}^\dagger|w\rangle$, który też jest liczbą zespoloną, przenieśliśmy na początek wyrażenia, bowiem liczby komutują z wszelkimi innymi wielkościami.

8.5 Operatory hermitowskie – obserwable

Na podstawie relacji (8.27) można domyślać się, że operatory \hat{A} i \hat{A}^\dagger są dwoma różnymi obiektami matematycznymi, bowiem $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ to ket – wektor, zaś $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger$ to bra – funkcjonał liniowy. Dlatego też zapis warunku hermitowskości operatora w postaci $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ nie jest w pełni ścisły⁴. Należałoby raczej powiedzieć, że jeśli dla dowolnych $|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ zachodzi

$$(\langle\psi|\hat{A}^\dagger)|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle \quad (8.42)$$

to operator \hat{A} nazywamy hermitowskim, przy czym zwracamy uwagę na nawiasy wyznaczające bra po lewej, a keta po prawej. Jeżeli pozwolimy sobie na postępowanie niezbyt ścisłe, to relację tę wygodnie jest zapisać po prostu pomijając nawiasy

$$\langle\psi|\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle. \quad (8.43)$$

Widać więc, że przy operatorze hermitowskim można pominąć znak \dagger . Ze względu na omówione reguły posługiwania się notacją Diraca, pozyteczne jest używanie znaku \dagger także dla operatorów hermitowskich i pomijanie go dopiero na końcu obliczeń.

Dla operatora hermitowskiego, z relacji (8.30) mamy

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle, \quad (8.44)$$

⁴Więcej szczegółów na ten temat można znaleźć w *Uzupełnieniach*.

gdzie druga równość wynika z (8.43). Co więcej, dla operatora hermitowskiego

$$\langle \hat{A}\psi | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A}\varphi \rangle, \quad (8.45)$$

gdzie pierwsza równość wynika z reguły "wyjmowania" (8.34), druga to zastosowanie (8.43), zaś trzecia to znów reguła (8.34). Formuła (8.45) wskazuje, że z hermitowskości operatora wynika możliwość "przekładania" go z pierwszego do drugiego składnika iloczynu skalarnego.

Na zakończenie zauważmy, że operator rzutowy (8.24) jest ewidentnie hermitowski

$$\mathbf{P}_\phi^\dagger = \left(|\phi\rangle\langle\phi| \right)^\dagger = |\phi\rangle\langle\phi| = \mathbf{P}_\phi. \quad (8.46)$$

Zwróćmy uwagę na mnemotechniczny charakter notacji Diraca. Dzięki temu posługujemy się nią szybko, łatwo i wygodnie. Dodatkową zaletą notacji Diraca jest to, że "ukrywa w sobie" szczegóły natury matematycznej i w ten sposób pozwala wykonywać obliczenia bez zbytniego zastanawiania się nad pełną ściśleścią matematyczną.

Rozdział 9

Reprezentacje w przestrzeni stanów

Koncepcja reprezentacji w mechanice kwantowej jest ważna, niestety także trudna, dlatego warto temu zagadnieniu poświęcić nieco czasu i uwagi. Co więcej, jak się wydaje, jest to problem dość skrótnie omawiany w wielu typowych podręcznikach. Dlatego też będziemy starać się możliwie prosto przedstawić to zagadnienie.

9.1 Definicja reprezentacji

9.1.1 Intuicyjne wprowadzenie

Wektor jest abstrakcyjnym pojęciem geometrycznym. Wykonanie konkretnych obliczeń wymaga zadania (wybrania) odpowiedniego układu współrzędnych, w którym wektor utożsamiamy z kolumną liczb. Wybór układu współrzędnych to, innymi słowy, wybór wektorów bazy – jednostkowych wektorów osi układu. Współrzędne wektora to współczynniki jego rozkładu na wektory wybranej bazy. Podobnie postępujemy w mechanice kwantowej, choć posługujemy się nieco inną terminologią.

Wybór reprezentacji to po prostu wybór bazy w przestrzeni Hilberta – przestrzeni stanów układu fizycznego. Wybierając bazę przedstawiamy wektory przez ich "składowe", zaś operatory reprezentujemy przez odpowiednio obliczone elementy macierzowe. Wybór bazy – reprezentacji jest w zasadzie dowolny, lecz tak jak wybór układu współrzędnych w mechanice klasycznej, jest na ogół podkutowany wygodą obliczeń.

Jako bazę w pewnej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} wybierzymy zbiór wektorów (ketów),

$$\{ |u_\alpha\rangle \} = \text{baza w przestrzeni } \mathcal{H}, \quad \alpha \in \mathcal{I}. \quad (9.1)$$

Mówimy często, że dokonaliśmy wyboru reprezentacji U . Jeżeli wybrana baza stanowi zbiór wektorów własnych pewnej wielkości fizycznej – obserwabli \hat{U} , to wybranej bazie – reprezentacji, nadajemy nazwę związaną zową wielkością fizyczną. Na przykład, gdy baza $\{|u_\alpha\rangle\}$ odpowiada stanom własnym hamiltonianu, to mówimy o reprezentacji energetycznej, bowiem wtedy $\hat{U} = \hat{H}$ jest hamiltonianem, czyli operatorem energii.

Zwracamy tu uwagę na następującą okoliczność. Wektory bazy są numerowane indeksem α z pewnego zbioru \mathcal{I} . Możemy tu mieć do czynienia z trzema różnymi przypadkami.

- Wymiar przestrzeni Hilberta \mathcal{H} jest skończony ($\dim \mathcal{H} = N < \infty$). Wówczas zbiór \mathcal{I} jest też skończony i zawiera N elementów, które można ponumerować od 1 do N . Wtedy $\delta(\alpha - \beta) = \delta_{\alpha\beta}$ jest zwykłą deltą Kroneckera. Zamiast formalnej całki możemy napisać

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} = \sum_{\alpha=1}^N. \quad (9.2)$$

- Wymiar przestrzeni \mathcal{H} jest nieskończony ($\dim \mathcal{H} = \infty$) lecz przeliczalny (moc takiej, jak zbiór liczb naturalnych \mathbb{N}). Zbiór \mathcal{I} jest przeliczalny i pokrywa się z \mathbb{N} , zaś $\delta(\alpha - \beta) = \delta_{\alpha\beta}$ jest nadal deltą Kroneckera. W tym wypadku mamy

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} = \sum_{\alpha=1}^{\infty}. \quad (9.3)$$

- Wymiar przestrzeni \mathcal{H} jest nieskończony, nieprzeliczalny (wówczas $\dim \mathcal{H} = \infty$, moc continuum, jak zbiór liczb rzeczywistych \mathbb{R}). Zbiór \mathcal{I} też jest nieprzeliczalny, a $\delta(\alpha - \beta)$ nabiera sensu tzw. delty Diraca. Natomiast sumowanie jest już całkowaniem w zwykłym sensie.

9.1.2 Relacje ortonormalności i zupełności

Poniższe rozważania są uogólnieniem metod przedstawionych w rozdziale 4, co będziemy sygnalizować w odpowiednich miejscach. Uogólnienie polega na tym, że tutaj nie odwołujemy się do języka funkcji falowych, lecz pracujemy w duchu notacji Diraca i konsekwentnie się nią posługujemy. Nie precyzujeśmy także, w jaki sposób należy obliczać iloczyn skalarny.

Wybraliśmy reprezentację U , a więc bazę w przestrzeni Hilberta. Zakładamy, że jest to zbiór wektorów ortonormalnych, czyli taki, że wektory te spełniają warunek

$$\langle u_{\alpha} | u_{\beta} \rangle = \delta(\alpha - \beta), \quad (9.4)$$

co stanowi uogólnienie relacji (4.7). Z faktu, że zbiór $\{|u_{\alpha}\rangle\}$ jest bazą w \mathcal{H} wynika, że dowolny ket (wektor) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ można (i to w sposób jednoznaczny) zapisać jako kombinację liniową wektorów bazy postaci

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha f(\alpha) |u_{\alpha}\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_{\alpha}\rangle f(\alpha), \quad (9.5)$$

gdzie współczynniki $f(\alpha)$ są liczbami (zależnymi od parametru α), a więc nie ma znaczenia, czy napiszemy je przed, czy za wektorem. Rozkład taki nazwać możemy rozkładem keta $|\psi\rangle$ w reprezentacji U . Do dyskusji tego rozkładu wróćmy w dalszym ciągu wykładu. Sens całki w powyższym wzorze zależy od omawianego wyżej charakteru zbioru indeksów. Ponownie mamy trzy możliwe przypadki.

- $\alpha \in \{\text{zbiór skończony}\}$. Całka przechodzi w sumę skończoną. Współczynniki zapisujemy jako $f(\alpha) = f_{\alpha}$, przy czym stanowią one ciąg skończony.

- $\alpha \in \{\text{zbiór nieskończony, przeliczalny}\}$. Całka oznacza sumę nieskończoną (szereg). Współczynniki $f(\alpha) = f_\alpha$ tworzą ciąg nieskończony.
- $\alpha \in \{\text{zbiór nieskończony, continuum}\}$. Całka pozostaje całką. Współczynniki $f(\alpha)$ są pewną funkcją indeksu α . (W zasadzie nic nie stoi na przeszkodzie, aby oznaczać ją również za pomocą symbolu f_α).

Wprowadziłmy w ten sposób ogólną notację, którą w razie potrzeby możemy dopasować do konkretnego przypadku, odpowiadającego jednej z trzech omówionych możliwości. W dalszym ciągu naszych rozważań nie będziemy za każdym razem, tam gdzie nie jest to konieczne, omawiać tych trzech możliwości. Dalszą dyskusję prowadzimy w notacji właściwej dla trzeciego przypadku. Adaptacja zapisu dla dwóch pozostałych, w świetle powyższych uwag, nie powinna stanowić żadnego problemu.

Oczywiście z relacji ortonormalności (9.4) zastosowanej do rozkładu (9.5) wynika

$$\langle u_\beta | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle u_\beta | u_\alpha \rangle f(\alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \delta(\alpha - \beta) f(\alpha) = f(\beta), \quad (9.6)$$

co warto porównać z (4.9). Wielkości $\langle u_\beta | \psi \rangle$, gdzie indeks β przebiega odpowiedni zbiór wartości, często bywają nazywane funkcjami falowymi w reprezentacji U (do sprecyzowania i omówienia tej nazwy wróćmy dalej).

Dalsze rozumowanie ilustruje następujący ciąg równości. Korzystamy z (9.5) i (9.6)

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle f(\alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha | \psi \rangle = \left(\int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha | \right) |\psi\rangle. \quad (9.7)$$

Warto zwrócić uwagę na (pomocnicze) nawiasy po prawej stronie. Relacja (9.7) musi być słuszna dla dowolnego keta $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, więc piszemy

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha| = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \hat{P}_\alpha = \hat{\mathbf{1}}, \quad (9.8)$$

gdzie $\hat{\mathbf{1}}$ jest operatorem jednostkowym (operatorem identyczności) na rozważanej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Relację (9.8) nazywamy relacją zupełności bazy w \mathcal{H} , lub rozkładem operatora jednostkowego (w skrócie – jedynki) w reprezentacji U . Operator identyczności na przestrzeni \mathcal{H} został więc rozłożony na operatory rzutowe $\hat{P}_\alpha = |u_\alpha\rangle \langle u_\alpha|$, z których każdy rzutuje na kierunek wyznaczony przez kolejny wektor wybranej bazy. Uzyskana tu relacja zupełności koresponduje ze związkiem (4.15). Nie jest to bezpośredni związek, bowiem tu mówimy o operatorach rzutowych, a tam (w rozdz. 4) o funkcjach falowych. Do omówienia tego podobieństwa wróćmy nieco dalej.

Wyprowadziliśmy tutaj relację zupełności zakładając jednoznaczność rozkładu wektora w pewnej bazie. Zachodzi też stwierdzenie odwrotne. Jeżeli pewien zbiór wektorów spełnia relację zupełności (9.8), to zbiór ten stanowi bazę ortonormalną w badanej przestrzeni. Skoro zaś jest bazą, to rozkład typu (9.7) jest jednoznaczny.

9.2 Reprezentacje ketów, bra oraz operatorów

9.2.1 Reprezentacje ketów i bra

Analizujemy teraz wektor (ket) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, w której wybrana została baza ortonormalna $\{|u_\alpha\rangle\}$, czy też innymi słowy, reprezentacja U . Na podstawie formuły (9.5), która jest przedstawieniem wektora $|\psi\rangle$ jako kombinacji liniowej wektorów bazy, możemy wektor ten utożsamić (w reprezentacji U) ze "słupkiem" – kolumną

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \vdots \\ \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vdots \\ f(\alpha) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (9.9)$$

w którym każdy z elementów jest liczbą obliczoną według przepisu (9.6). Gdy indeks α przebiega zbiór skończony, to kolumna (9.9) ma tyle elementów, ile wynosi wymiar przestrzeni \mathcal{H} . Jeżeli zaś zbiór indeksów jest nieprzeliczalny, to powyższą kolumnę można utożsamić z pewną zwykłą funkcją parametru (zmiennej) α . Wielkości $\langle u_\alpha | \psi \rangle$ są współczynnikami rozkładu (składowymi) wektora stanu w wybranej bazie – reprezentacji.

Zupełnie analogicznie możemy złożyć bra i operator jednostkowy, a więc utworzyć nowe bra $\langle\phi| \hat{\mathbf{1}} \in \mathcal{H}^*$, które działając na wektor $|\psi\rangle$ musi dawać to samo co $\langle\phi|$. Wobec tego musi być

$$\langle\phi| = \langle\phi| \hat{\mathbf{1}} = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle\phi| u_\alpha \rangle \langle u_\alpha|. \quad (9.10)$$

Interpretując powyższy wzór jako rozkład bra na "składowe", widzimy, że $\langle\phi| u_\alpha \rangle = \langle u_\alpha | \phi \rangle^*$. A więc mamy tu do czynienia ze sprzężeniami zespolonymi współczynników (składowych) keta $|\phi\rangle$ hermitowsko sprzężonego z badanym bra. Otrzymany związek jest przejawem antyliniowej relacji między ketami i bra. Stanowi on rozkład bra $\langle\phi|$ w reprezentacji U . Jeżeli teraz $b(\alpha) = \langle u_\alpha | \varphi \rangle$ będą współczynnikami rozkładu (w reprezentacji U), takimi jak w (9.5), dla wektora (keta) $|\varphi\rangle$, wówczas ze względu na antyliniowość, odpowiednie bra będzie mieć w przestrzeni \mathcal{H}^* rozkład

$$\langle\varphi| = \int_{\mathcal{I}} d\beta b^*(\beta) \langle u_\beta|, \quad \text{gdzie} \quad b^*(\beta) = \langle\varphi| u_\beta \rangle. \quad (9.11)$$

9.2.2 Reprezentacja iloczynu skalarnego

Przechodzimy do dyskusji iloczynu skalarnego dwóch wektorów. Z rozkładów (9.11) i (9.5) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= \left(\int_{\mathcal{I}} d\beta b^*(\beta) \langle u_\beta| \right) \left(\int_{\mathcal{I}} d\alpha f(\alpha) |u_\alpha\rangle \right) \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta b^*(\beta) f(\alpha) \langle u_\beta| u_\alpha \rangle, \end{aligned} \quad (9.12)$$

bo liczby $b^*(\beta)$ i $f(\alpha)$ są przemienne z ketami i bra. Dalej z ortonormalności bazy (9.4)

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta b^*(\beta) f(\alpha) \delta(\beta - \alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha b^*(\alpha) f(\alpha). \quad (9.13)$$

Zauważmy, że powyższa formuła jest ewidentnie analogiczna do relacji (4.11). Widać to jasno dla przypadku zbioru \mathcal{I} skończonego lub przeliczalnego, gdy cała przechodzi w sumę. W takiej sytuacji możemy napisać szczególnie wyraźnie

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} b^*(\alpha) f(\alpha), \quad \mathcal{I} - \text{przeliczalny.} \quad (9.14)$$

Wyrażenie (9.13) pozwala jednak na dokonanie ważnego kroku interpretacyjnego. Ponieważ "składowe" keta $f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle$ uporządkowaliśmy w kolumnę, widzimy, że dla zachowania reguł obliczania iloczynu skalarnego według zasad mnożenia macierzy, należy wziąć "składowe" bra w postaci wiersza

$$\langle \varphi | \rightarrow (\dots, \langle \varphi | u_\alpha \rangle, \dots) = (\dots, b^*(\alpha), \dots), \quad (9.15)$$

czyli więc bra $\langle \phi |$ w reprezentacji U jest przedstawione za pomocą macierzy jednowierszowej. A zatem w sensie macierzowym ket $|\psi\rangle$ i bra $\langle\psi|$, reprezentowane odpowiednio przez kolumnę i wiersz, są hermitowsko sprzężonymi macierzami (lub ich uogólnieniami na nieskończenie wiele wymiarów). Oczywiście dotyczy to zarówno szczególnego przypadku (9.14), jak i bardziej ogólnego (9.13).

9.2.3 Uwagi o normowaniu

Probabilistyczna interpretacja mechaniki kwantowej wymaga, aby wektor (stan) $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ był unormowany. Ze wzoru (9.13) zastosowanego dla $\langle\varphi| = \langle\psi|$ otrzymujemy

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ f^*(\alpha) f(\alpha) = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ |f(\alpha)|^2. \quad (9.16)$$

Żądanie unormowania stanu $|\psi\rangle$ sprowadza się więc do normowania współczynników rozkładu tego stanu w bazie $\{|u_\alpha\rangle\}$. Oczywiście, w przypadku bazy dyskretnej, całka w (9.16) przechodzi w sumę po dyskretnym indeksie i dokładnie odtwarza warunek (4.13).

9.2.4 Reprezentacja $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$

W poprzednich paragrafach omówiliśmy sposób przyporządkowania ketowi $|\psi\rangle$ jego "składowych" $f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle$. Rozważmy teraz następującą sytuację. Niech $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, gdzie \hat{A} jest operatorem liniowym. Dla obu wektorów mamy rozkłady w reprezentacji U

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha \ f(\alpha) |u_\alpha\rangle, \quad \text{gdzie } f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle \quad (9.17a)$$

$$|\psi'\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\beta \ \tilde{f}(\beta) |u_\beta\rangle, \quad \text{gdzie } \tilde{f}(\beta) = \langle u_\beta | \psi' \rangle. \quad (9.17b)$$

Powstaje pytanie: jak związek pomiędzy wektorami przekłada się na relację pomiędzy współczynnikami $f(\alpha)$ i $\tilde{f}(\beta)$ rozwinięć w reprezentacji U ? Nie jest trudno odpowiedzieć na postawione pytanie. Z definicji współczynników $\tilde{f}(\alpha)$ przekształconego keta, mamy

$$\tilde{f}(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi' \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (9.18)$$

Posłużymy się teraz metodą zbliżoną do rozumowania prowadzącego od (5.22) do (5.24). Aktualne rozważania są jednak ogólniejsze i bardziej formalne. Przeprowadzimy szczegółowe obliczenia, a w dalszych częściach wykładu analogiczne rachunki będziemy wykonywać skrótnie. A mianowicie, pomiędzy operator \hat{A} a ket $|\psi\rangle$, wstawiamy rozkład jedynki (relację zupełności) (9.8). W ten sposób, krok po kroku otrzymujemy

$$\begin{aligned}\tilde{f}(\alpha) &= \langle u_\alpha | \hat{A} \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} \left(\int_{\mathcal{I}} d\beta |u_\beta\rangle \langle u_\beta| \right) | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\beta \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle \langle u_\beta | \psi \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\beta A_{\alpha\beta} f(\beta),\end{aligned}\quad (9.19)$$

gdzie wprowadziliśmy tzw. elementy macierzowe operatora \hat{A} w reprezentacji U , zdefiniowane jako liczby zespolone

$$A_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle = \langle u_\alpha | (\hat{A} u_\beta) \rangle \in \mathbb{C}, \quad (9.20)$$

co wynika z reguł posługiwania się notacją Diraca. Ponownie zauważamy analogię z rezultatami rozdziału 4, aściślej z wyrażeniem (4.30). Dalsza dyskusja pozwoli podać sposoby jawnego obliczania elementów macierzowych. Wtedy zaś wyliczanie związków typu (9.19) okaże się możliwe.

Zanim omówimy elementy macierzowe $\langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle$ zauważmy, że współczynniki $f(\beta)$ oraz $\tilde{f}(\alpha)$ przedstawiają wektory $|\psi\rangle$ i $|\psi'\rangle$ w reprezentacji U jako kolumny (9.9). Przyglądając się relacji (9.19) widzimy, że aby zachować zgodność ze standardową notacją macierzową – kolumna przedstawiająca przekształcony wektor musi powstać przez przemnożenie macierzy reprezentującej operator w danej bazie i kolumny "składowych" wektora wyjściowego. Dlatego też wielkości, zwane elementami macierzowymi, rzeczywiście interpretujemy jako macierz kwadratową, w której indeks α numeruje wiersze, zaś indeks β kolumny. Macierz taka może być skończona lub nie, co zależy od wymiaru przestrzeni \mathcal{H} . Taka interpretacja wyjaśnia także nazwę nadaną obiektom wprowadzonym w równaniu (9.20). Przedstawioną tu formalną definicję elementów macierzowych warto porównać z określeniem (4.30) podanym w języku funkcji falowych.

Wybierając konkretną bazę w przestrzeni Hilberta najczęściej kierujemy się łatwością obliczeń. Założymy więc, że baza $\{|u_\alpha\rangle\}$ jest tak wybrana, że umiemy wyliczyć niezbędne nam elementy macierzowe operatora \hat{A} . Innymi słowy, przyjmujemy, że umiemy zbudować macierz (9.20) przedstawiającą nasz operator w reprezentacji U . Aby efektywnie wykorzystywać relację (9.19) pomiędzy współczynnikami rozkładu dwóch wektorów powiązanych przez operator \hat{A} , warto omówić niektóre własności elementów macierzowych operatora w reprezentacji U .

9.2.5 Reprezentacja iloczynu operatorów

Zbadamy teraz, jak wyrażają się elementy macierzowe dla iloczynu operatorów. Wykorzystując więc wprost z definicji (9.20) i korzystając po drodze z rozkładu jedynki (9.8) w re-

prezentacji U , otrzymujemy

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B})_{\alpha\beta} &= \langle u_\alpha | \hat{A}\hat{B} | u_\beta \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} \hat{\mathbf{1}} \hat{B} | u_\beta \rangle \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\gamma \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\gamma \rangle \langle u_\gamma | \hat{B} | u_\beta \rangle = \int_{\mathcal{I}} d\gamma A_{\alpha\gamma} B_{\gamma\beta} \end{aligned} \quad (9.21)$$

Wprowadzony sposób określania elementu macierzowego iloczynu operatorów w wybranej bazie jest więc zgodny z metodami obliczania iloczynu macierzy. Jeszcze lepiej to widać, jeśli uświadomimy sobie, że gdy zbiór \mathcal{I} jest przeliczalny, to wówczas $\int_{\mathcal{I}} d\alpha = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}}$ i analogia z zasadami mnożenia macierzy staje się oczywista. Potwierdza to słuszność nazwy – elementy macierzowe. Tak więc macierz iloczynu operatorów jest iloczynem odpowiednich macierzy.

Zauważmy, że wyprowadzenie relacji (9.21) moglibyśmy przeprowadzić w dowolnej innej reprezentacji (bazie). Reguła obliczania elementu macierzowego iloczynu operatorów nie zależy więc od wyboru reprezentacji, choć oczywiście w dwóch różnych bazach elementy macierzowe będą różne. Praktyczne obliczenia wykonujemy jednak zawsze wybierając jakąś konkretną reprezentację. Powtórzmy raz jeszcze, że jest to sytuacja podobna do tej, w której prawa fizyki klasycznej formułujemy za pomocą wektorów, wielkości geometrycznych, niezależnych od wyboru układu współrzędnych. Faktyczne obliczenia prowadzimy jednak w odpowiednio dobranym układzie odniesienia.

9.2.6 Elementy macierzowe operatora sprzężonego

Rozważmy operator \hat{A}^\dagger hermitowsko sprzężony do operatora \hat{A} . Pytamy jakie są jego elementy macierzowe w reprezentacji U ? Element macierzowy tego operatora jest postaci

$$(\hat{A}^\dagger)_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha | \hat{A}^\dagger | u_\beta \rangle = \langle u_\beta | \hat{A} | u_\alpha \rangle^* = A_{\beta\alpha}^*, \quad (9.22)$$

gdzie w drugiej równości wykorzystaliśmy, znaną już relację $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle$ pomiędzy elementami macierzowymi operatora sprzężonego i wyjściowego. Widzimy więc, że macierz operatora sprzężonego tworzymy z macierzy operatora niesprzężonego poprzez transpozycję i zwykłe sprzężenie zespolone.

Jeżeli operator \hat{A} jest hermitowski (tzn., $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$), wówczas $(\hat{A}^\dagger)_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}$. Zestawiając to (9.22) mamy

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad - \text{hermitowski}, \quad \iff \quad A_{\alpha\beta} = A_{\beta\alpha}^*. \quad (9.23)$$

Macierz operatora hermitowskiego jest więc hermitowska, co chyba nie jest wnioskiem nieoczekiwany. Odnotujmy jeszcze, że diagonalne elementy macierzowe operatora hermitowskiego są rzeczywiste

$$A_{\alpha\alpha} = A_{\alpha\alpha}^* \in \mathbb{R}, \quad \hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad - \text{hermitowski}. \quad (9.24)$$

Tak oczywiście być musi. Założmy, że reprezentacja $\{|u_\alpha\rangle\}$ jest bazą złożoną z wektorów własnych hermitowskiego operatora \hat{A} . W takim przypadku $\hat{A}|u_\alpha\rangle = \lambda_\alpha|u_\alpha\rangle$ przy czym $\lambda_\alpha \in \mathbb{R}$. Wtedy

$$A_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle = \langle u_\alpha | (\hat{A} u_\beta) \rangle = \lambda_\beta \delta(\alpha - \beta). \quad (9.25)$$

A więc macierz $A_{\alpha\beta}$ jest diagonalna. Na diagonali mamy $A_{\alpha\alpha} = \lambda_\alpha \in \mathbb{R}$ – rzeczywiste wartości własne operatora hermitowskiego.

Podkreślmy ponownie, że rozważania powyższe, dotyczące operatorów i ich sprzężeń są niezależne od wyboru reprezentacji (bazy w przestrzeni \mathcal{H}), to znaczy przebiegają w ten sam sposób w każdej reprezentacji.

9.2.7 Wyrażenie dla $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle$

Po raz kolejny użyjemy metody, którą posłużyliśmy się przy wyprowadzaniu relacji (9.19). Rozważając element macierzowy $\langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle$, a więc liczbę, korzystamy dwukrotnie z rozkładu jedynki (9.8) i mamy

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \varphi | \hat{1} \hat{A} \hat{1} | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta \langle \varphi | u_\alpha \rangle \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle \langle u_\beta | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \int_{\mathcal{I}} d\beta b^*(\alpha) A_{\alpha\beta} f(\beta). \end{aligned} \quad (9.26)$$

Ponieważ współczynniki $b^*(\alpha) = \langle \varphi | u_\alpha \rangle$ tworzą wiersz, zaś $f(\beta) = \langle u_\beta | \psi \rangle$ kolumnę, więc znów widzimy, że uzyskane wyrażenia nadal są w pełni zgodne z technikami rachunku macierzowego.

9.3 Nowa terminologia

Podsumujemy wprowadzone pojęcia i zależności pomiędzy nimi. Celem naszym jest przyznanie opisanemu formalizmowi, terminologii typowej dla mechaniki kwantowej. Dlatego też, choć w skrócie, powtórzymy niektóre z powyższych ustaleń.

9.3.1 Funkcje falowe w reprezentacji U

Niech $\{|u_\alpha\rangle\}$ będzie pewną bazą w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} – przestrzeni stanów $|\psi\rangle$. Jak uprzednio, nie precyzujeśmy charakteru zbioru indeksów $\mathcal{I} \ni \alpha$. Stosujemy notację odpowiadającą zbiorowi ciągłemu – stąd całki i delty Diraca. Adaptacja do przypadku gdy zbiór \mathcal{I} jest zbiorem dyskretnym nie powinno sprawić żadnych trudności, całki staną się w sumami, a delty Diraca deltami kroneckerowskimi (tak jak to powiedziano na początku rozdziału). Omawianą bazę będziemy nazywać reprezentacją U w danej przestrzeni

stanów \mathcal{H} . Przypomnijmy, że wektory bazy muszą spełniać relacje

- ortonormalność: $\langle u_\alpha | u_\beta \rangle = \delta(\alpha - \beta);$ (9.27)

- zupełność $\int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle\langle u_\beta| = \hat{\mathbf{1}}.$ (9.28)

Dowolny stan, wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ możemy zapisać w bazie (reprezentacji U) w/g (9.5), przy czym współczynniki rozkładu są iloczynami skalarnymi $\langle u_\alpha | \psi \rangle$.

Po tym przypomnieniu jesteśmy gotowi do dokładnego omówienia (już sygnalizowanej) terminologii, która jest właściwa dla mechaniki kwantowej i którą będziemy stosować w dalszych rozdziałach wykładu.

Dowolny stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ można rozłożyć w bazie $\{|u_\alpha\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \int_{\mathcal{I}} d\alpha |u_\alpha\rangle f(\alpha). \quad (9.29)$$

Liczbową funkcję parametru α

$$f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle \in \mathbb{C}, \quad (9.30)$$

nazwiemy **funkcją falową** stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji U .

Interpretacja probabilistyczna wymaga, aby funkcja falowa $f(\alpha)$ (w reprezentacji U) była unormowana, to jest

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{I}} d\alpha |f(\alpha)|^2 &= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle u_\alpha | \psi \rangle^* \langle u_\alpha | \psi \rangle \\ &= \int_{\mathcal{I}} d\alpha \langle \psi | u_\alpha \rangle \langle u_\alpha | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Przedostatni krok jest oczywiście konsekwencją zupełności (9.28) wektorów bazy. Wartość funkcji falowej dla pewnego (wybranego) parametru α , tzn. wielkość $f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle$ interpretujemy jako amplitudę (gęstości – dla rozkładów ciągłych) prawdopodobieństwa tego, że układ fizyczny opisany stanem $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$, w wyniku pomiaru znaleziony zostanie w stanie $|u_\alpha\rangle$. Reprezentacja U jest tutaj dowolna, zatem wymóg unormowania funkcji falowej dotyczy każdej reprezentacji i zapewnia, że interpretacja probabilistyczna jest niezależna od wyboru reprezentacji. Wybór reprezentacji określa natomiast o jakim (czego) prawdopodobieństwie mówimy.

9.3.2 Operatory w reprezentacji U

Niech $f(\alpha)$ i $\tilde{f}(\alpha)$, $(\alpha \in \mathcal{I})$ będą odpowiednio funkcjami falowymi dwóch stanów $|\psi\rangle$ oraz $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ w reprezentacji U , tak jak w (9.17). Korzystając bezpośrednio z relacji (9.19) możemy powiązać $\tilde{f}(\alpha)$ – funkcję falową stanu $|\psi'\rangle$ w reprezentacji U , z odpowiednią

funkcją falową $f(\alpha)$ stanu wyjściowego $|\psi\rangle$ (w tej samej reprezentacji)

$$\begin{aligned}\tilde{f}(\alpha) &= \langle u_\alpha | \psi' \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \int d\beta \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle f(\beta) = \int d\beta A_{\alpha\beta}^{(u)} f(\beta),\end{aligned}\quad (9.32)$$

gdzie, za pomocą górnego (dodatkowego) wskaźnika, wyraźnie zaznaczyliśmy, że mówimy o liczbie $A_{\alpha\beta}^{(u)} = \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle$ – elementcie macierzowym operatora \hat{A} w reprezentacji U . Po raz kolejny podkreślimy spójność z zasadami rachunku macierzowego, prawa strona relacji (9.32) jest iloczynem macierzy $A_{\alpha\beta}^{(u)}$ i wektora kolumnowego $f(\beta)$ (por. (9.9)).

Związek pomiędzy funkcjami falowymi $\tilde{f}(\alpha)$ i $f(\beta)$ odpowiadającymi stanom (wektorom) $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ oraz $|\psi\rangle$ zazwyczaj wymaga zapisu takiego jak w (9.32), tj. używania macierzy i ich elementów macierzowych, co bywa skomplikowane i technicznie trudne.

W poprzednich rozdziałach mówiliśmy np. o operatorze pędu (4.108), który działając na "starą" funkcję falową produkuje, poprzez różniczkowanie, "nową" funkcję falową. Byłoby by więc rzeczą ze wszech miar pozytyczną, znaleźć taką postać operatora $\hat{A} \rightarrow \hat{A}^{(u)}$ w reprezentacji U , aby zamiast skomplikowanej relacji (9.32) napisać

$$\hat{A}^{(u)} f(\alpha) = \tilde{f}(\alpha), \quad (9.33)$$

czyli coś prostszego i bardziej przejrzystego. Innymi słowy, chcielibyśmy skonstruować operator $\hat{A}^{(u)}$ tak, aby mógł on działać bezpośrednio na funkcje falowe $f(\alpha)$ i dawać w efekcie $\tilde{f}(\alpha)$. Jest to na ogół trudne, jednak czasami taka "sztuczka" się udaje. Jej przykładem są operatory położenia i pędu omawiane (i stosowane) w poprzednich rozdziałach. Do bardziej szczegółowej analizy tych operatorów wróćmy w następnym rozdziale, w którym precyzyjnie ustalimy, o czym tak naprawdę mówimy.

Teraz przyjmiemy następującą umowę terminologiczną. Jeśli ciąg równości (9.32) uda się zastąpić relacją (zachodzącą dla dowolnej funkcji falowej $f(\alpha)$)

$$\tilde{f}(\alpha) = \hat{A}^{(u)} f(\alpha), \quad (9.34)$$

to wówczas mówimy, że potrafimy przedstawić operator \hat{A} w reprezentacji U .

Piszemy wtedy

$$\tilde{f}(\alpha) = \hat{A}^{(u)} f(\alpha) = \hat{A}^{(u)} \langle u_\alpha | \psi \rangle \quad (9.35a)$$

$$\equiv \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle \quad (9.35b)$$

gdzie funkcja falowa $f(\alpha) = \langle u_\alpha | \psi \rangle$ jest określona zgodnie z konwencją (9.30). Ostatni człon tych formuł można interpretować jako swoistą regułę "wyjmowania" operatora (w wybranej reprezentacji) z elementu macierzowego, ściśle zdefiniowanego przez całkę w relacji (9.32).

Powyższe określenia mogą być nieco niejasne. Dlatego też zilustrujemy je pewnymi (choć dość ogólnymi) rozważaniami. Natomiast w następnym rozdziale omówimy nieco bardziej konkretne przypadki.

9.3.3 Uwagi dodatkowe

Założymy hipotetycznie, że w pewnej reprezentacji zachodzi relacja

$$A_{\alpha\beta}^{(u)} = \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle = \delta(\alpha - \beta) \hat{A}^{(u)}(\beta), \quad (9.36)$$

czyli, że element macierzowy operatora \hat{A} jest wyrażony w dość szczególny sposób, bowiem zawiera deltę Diraca (w przypadku skończenie wymiarowym lub przeliczalnym, deltę Kroneckera). Sprawdźmy więc, jakie są konsekwencje przyjętego założenia. Biorąc pod uwagę dwa krańcowe człony ciągu (9.32) otrzymujemy

$$\tilde{f}(\alpha) = \int d\beta \delta(\alpha - \beta) \hat{A}^{(u)}(\beta) f(\beta) = \hat{A}^{(u)}(\alpha) f(\alpha), \quad (9.37)$$

przy czym ostatnia równość wynika wprost z całkowania. Widzimy, że jeśli spełnione jest założenie (9.36), to trudności znikają. Dostajemy prosty związek pomiędzy funkcjami falowymi. Jednocześnie sensowne jest nazwanie operatora $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ operatorem \hat{A} w reprezentacji U . Oczywiście pozostaje odpowiedzieć na pytania, czy konstrukcja elementów macierzowych, takich jak (9.36) jest możliwa, a jeśli tak, to jak ją przeprowadzać. Pewne przykłady podamy w następnym rozdziale, gdzie będziemy badać tzw. reprezentację położeniową.

Na zakończenie rozważmy rolę postulatu (9.36) w nieco bardziej ogólnym elemencie macierzowym, a mianowicie w $\tilde{f}(\alpha) = \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle$, czyli w taki jak w (9.35b). Stosując znane już metody otrzymujemy ciąg równości

$$\langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle = \langle u_\alpha | \hat{A} \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d\beta \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle \langle u_\beta | \psi \rangle. \quad (9.38)$$

I dalej, z założenia (9.36) oraz umowy (9.30)

$$\begin{aligned} \langle u_\alpha | \hat{A} | \psi \rangle &= \int d\beta \delta(\alpha - \beta) \hat{A}^{(u)}(\beta) f(\beta) \\ &= \hat{A}^{(u)}(\alpha) f(\alpha) = \hat{A}^{(u)}(\alpha) \langle u_\alpha | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (9.39)$$

co odtwarza przyjętą na mocy umowy regułę (9.35a). Jednocześnie uzyskujemy potwierdzenie, że szczególna postać elementu macierzowego (9.36) jest uprzywilejowana.

Jeśli potrafimy (w bazie $\{|u_\alpha\rangle\}$), czyli w reprezentacji U) zapisać elementy macierzowe tak jak w (9.36), to automatycznie potrafimy budować operatory w wybranej reprezentacji, a także bezpośrednie związki pomiędzy "nową" a "starą" funkcją falową, na której działa operator. Podkreślimy jednak, że znalezienie jawniej postaci $\hat{A}^{(u)}(\alpha)$ – operatora \hat{A} w reprezentacji U – często nie jest sprawą ani prostą, ani łatwą. Najpierw musimy znaleźć element macierzowy $A_{\alpha\beta} = \langle u_\alpha | \hat{A} | u_\beta \rangle$, a następnie tak go przekształcić, aby otrzymać formułę typu (9.36).

* * * * *

Rozdział 10

Reprezentacje położeniowa i pędowa

10.1 Reprezentacja położeniowa

W poprzednich rozdziałach wielokrotnie mówiliśmy o pojedynczej, bezspinowej cząstce o masie m poruszającej się w polu o potencjale (energii potencjalnej) $V(\vec{r})$. Posługiwaliśmy się funkcjami falowymi $\psi(\vec{r})$, których własności przedyskutowaliśmy dość szczegółowo. Wyprzedzając nieco tok wykładu stwierdzimy, że funkcje falowe są wektorami stanu w reprezentacji położeniowej. Reprezentacja ta jest szczególnie uprzywilejowana i często używana. Omówimy ją teraz dokładnie, tworząc jednocześnie przykład praktycznego zastosowania ogólnego formalizmu wprowadzonego w poprzednim rozdziale.

10.1.1 Definicja reprezentacji położeniowej

Wprowadzenie określonej reprezentacji polega na wyborze bazy w przestrzeni stanów. Aby ten cel osiągnąć rozważymy obserwable $\hat{\mathbf{R}}$ – operator położenia cząstki (patrz także (4.106)), który z założenia jest hermitowski. Zagadnienie własne dla tego operatora zapiszemy w postaci

$$\hat{\mathbf{R}} | u_{\vec{r}} \rangle = \vec{r} | u_{\vec{r}} \rangle. \quad (10.1)$$

Operator $\hat{\mathbf{R}}$ jest wektorowy, to znaczy stanowi trójkę operatorów $\hat{\mathbf{R}} = (\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) = (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3)$ – po jednym dla każdej ze współrzędnych w zwykłej przestrzeni położień. Oznacza to, że powyższe równanie "rozпадa" się na trzy równania (10.2) – po jednym dla każdej składowej położenia

$$\hat{X}_j | u_{\vec{r}} \rangle = x_j | u_{\vec{r}} \rangle, \quad j = 1, 2, 3. \quad (10.2)$$

gdzie x_j to składowe wektora położenia, to jest $\vec{r} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3$. Zauważmy też, że wektor \vec{r} pełni w równaniu (10.1) podwójną rolę. Z jednej strony jest to wartość własna operatora położenia, czyli możliwy wynik pomiaru położenia cząstki. Z drugiej strony, wektor ten jest indeksem numerującym (w sposób ciągły) wektory własne $| u_{\vec{r}} \rangle$ operatora położenia. Podkreślimy także, że w świetle uprzednich dyskusji staramy się nie mówić o położeniu cząstki, a jedynie o możliwych wynikach pomiarów.

Wektory własne operatora hermitowskiego $\hat{\mathbf{R}}$ tworzą bazę (reprezentację) w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} – przestrzeni stanów cząstki bezspinowej. A zatem formalną bazę $\{|u_\alpha\rangle\}$ wprowadzoną w (9.1) utożsamiamy z wektorami $\{|u_{\vec{r}}\rangle\}$, zaś zwykły wektor $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ odgrywa rolę ciągłego indeksu α . Posłużymy się ogólnie przyjętą notacją, oznaczając wektor $|u_{\vec{r}}\rangle$ po prostu jego "numerem", a więc pisząc

$$|u_{\vec{r}}\rangle \equiv |\vec{r}\rangle \quad \text{oraz} \quad \hat{\mathbf{R}}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle. \quad (10.3)$$

Musimy jednak pamiętać, że zwykły wektor \vec{r} jest wartością własną operatora $\hat{\mathbf{R}}$, a więc możliwym wynikiem pomiaru położenia cząstki. Natomiast $|u_{\vec{r}}\rangle \equiv |\vec{r}\rangle$ jest wektorem z przestrzeni Hilberta, a zatem zupełnie innym obiektem matematycznym.

Tak zbudowaną reprezentację nazwiemy położeniową. Zbiór wektorów $\{|\vec{r}\rangle\} \in \mathcal{H}$ tworzy w przestrzeni Hilberta bazę ciągłą (numerowaną przez ciągły indeks). Wektor \vec{r} jest teraz indeksem, więc w porównaniu z oznaczeniami z poprzedniego rozdziału zachodzą odpowiedniości

$$\int_{\mathcal{I}} d\alpha \longrightarrow \int d^3r, \quad \delta(\alpha - \beta) \longrightarrow \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (10.4)$$

Będziemy więc nadal mieć do czynienia z całkami i deltami Diraca. Całkę $\int d^3r$, o ile nie są zaznaczone granice całkowania, rozumiemy jako całkę po całym obszarze dostępnym dla cząstki. Obszar taki zawiera się w \mathbb{R}^3 , może być podzbiorem całej przestrzeni lub też być całą przestrzenią i oczywiście zastępuje zbiór indeksów \mathcal{I} .

Wektory $|\vec{r}\rangle$ muszą tworzyć bazę ortonormalną i zupełną (por. (9.4) i (9.8)). Przyjmujemy, że z założenia są spełnione relacje

$$\langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad - \quad \text{ortonormalność}, \quad (10.5a)$$

$$\int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \hat{\mathbf{1}} \quad - \quad \text{zupełność (tzw. rozkład jedynki)}. \quad (10.5b)$$

Na zakończenie tego paragrafu wypiszmy element macierzowy operatora położenia w reprezentacji położeniowej. Z (10.3) oraz (10.5a) wynika, że

$$\langle \vec{r}_1 | \hat{\mathbf{R}} | \vec{r}_2 \rangle = \langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 | \vec{r}_2 \rangle = \vec{r}_2 \langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 \rangle = \vec{r}_2 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (10.6)$$

gdzie \vec{r}_2 – wartość własna operatora $\hat{\mathbf{R}}$ może być wyniesiona na zewnątrz iloczynu skalarnego. Jest to lepiej widoczne, gdy rozpiszemy na składowe. Wówczas zamiast powyższej relacji, mamy

$$\langle x_j^{(1)} | \hat{X}_j | x_j^{(2)} \rangle = \langle x_j^{(1)} | x_j^{(2)} | x_j^{(2)} \rangle = x_j^{(2)} \langle x_j^{(1)} | x_j^{(2)} \rangle = x_j^{(2)} \delta(x_j^{(1)} - x_j^{(2)}), \quad (10.7)$$

bowiem współrzędną, jako liczbę, oczywiście można "wyjąć" z elementu macierzowego, który przechodzi w iloczyn skalarny. Obliczenia elementu macierzowego operatora położenia w reprezentacji położeniowej jest proste. Wyrażenie (10.6) zawiera deltę Diraca. Jeśli zestawimy je z (9.36) i późniejszą dyskusją w rozdziale 9, to widać, że możemy spodziewać się uproszczeń rachunkowych.

10.1.2 Funkcje falowe w reprezentacji położeniowej

Kontynuujemy rozważania mające na celu konstrukcję reprezentacji położeniowej. Analogicznie jak w ogólnym – formalnym przypadku (por. (9.7)) rozkładamy dowolny stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ w wybranej bazie – reprezentacji

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbf{1}}|\psi\rangle = \int d^3r |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi\rangle. \quad (10.8)$$

Zgodnie z definicją (9.30) i według oznaczeń (10.3) wielkość

$$\langle\vec{r}|\psi\rangle = \psi(\vec{r}), \quad (10.9)$$

nazwiemy funkcją falową stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej.

Stosuje się tu cała, omawiana w poprzednich rozdziałach interpretacja funkcji falowej. Zgodnie z interpretacją probabilistyczną wzoru (9.30), $\psi(\vec{r})$ – funkcja falowa stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej – określa amplitudę gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w stanie $|\vec{r}\rangle$, lub mówiąc bardziej ściśle, w otoczeniu punktu \vec{r} . Mówimy tu o gęstości, bo mamy do czynienia z reprezentacją ciągłą. Oczywiście jest to w pełni zgodne z interpretacją przedstawioną w rozdziale 2 (patrz (2.23)).

Zbadajmy normowanie stanu $|\psi\rangle$. Tworzymy iloczyn skalarny stanu $|\psi\rangle$ z samym sobą, korzystamy z rozkładu jedynki (10.5b) i stosujemy oznaczenie (10.9), dostając

$$\begin{aligned} \langle\psi|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{\mathbf{1}}|\psi\rangle = \int d^3r \langle\psi|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi\rangle = \int d^3r \langle\vec{r}|\psi\rangle^*\langle\vec{r}|\psi\rangle \\ &= \int d^3r \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (10.10)$$

Wnioskujemy, że funkcja falowa $\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle$ musi być funkcją całkowalną w kwadracie. Jeżeli tylko iloczyn skalarny $\langle\psi|\psi\rangle$ jest skończony, to można przeprowadzić normowanie. Oczywiście, żądając aby $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ otrzymujemy z (10.10) standardowy warunek normalizacyjny dla funkcji falowej (w reprezentacji położeniowej). Przenoszą się tu, i to bez problemu, znane już własności funkcji falowych. Uzasadnia to nazewnictwo i notację wprowadzoną w (10.9), a także formalizuje rozważania prowadzone w rozdz. 2 (patrz (2.23)–(2.30)) jak również w rozdz. 5 (patrz (5.21)–(5.24)).

10.1.3 Operatory w reprezentacji położeniowej

Formalne (abstrakcyjne) operatory działają w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Jeśli dwa stany $|\psi'\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ są związane ze sobą relacją $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$, wówczas odpowiednie funkcje falowe w reprezentacji położeniowej spełniają formuły wynikające z zaadaptowania do bieżących potrzeb relacji (9.19). Po odpowiednich podstawieniach otrzymujemy

$$\psi'(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi'\rangle = \langle\vec{r}|\hat{A}|\psi\rangle = \int d^3r_1 \langle\vec{r}|\hat{A}|\vec{r}_1\rangle \psi(\vec{r}_1). \quad (10.11)$$

Tak jak w ogólnym przypadku, do określenia jak działa operator \hat{A} na funkcje falowe w reprezentacji położeniowej, niezbędne są elementy macierzowe $\langle \vec{r} | \hat{A} | \vec{r}' \rangle$ obliczone w tejże reprezentacji.

Operator położenia

Operator położenia przekształca stan $|\psi\rangle$ w nowy stan $|\psi'\rangle$, to znaczy $|\psi'\rangle = \hat{\mathbf{R}} |\psi\rangle$. Łatwo znaleźć związek między odpowiednimi funkcjami falowymi w reprezentacji położeniowej. Na podstawie (10.6), z (10.11) dostajemy

$$\begin{aligned}\psi'(\vec{r}) &= \int d^3r_1 \langle \vec{r} | \hat{\mathbf{R}} | \vec{r}_1 \rangle \langle \vec{r}_1 | \psi \rangle = \int d^3r_1 \vec{r}_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \langle \vec{r}_1 | \psi \rangle \\ &= \vec{r} \langle \vec{r} | \psi \rangle = \vec{r} \psi(\vec{r}),\end{aligned}\quad (10.12)$$

przy czym przejście do drugiej linii wynika ze zwykłego całkowania. Działanie operatora położenia $\hat{\mathbf{R}}$, "przeniesione" do przestrzeni funkcji falowych sprowadza się do mnożenia $\psi(\vec{r})$ przez wektor położenia. Wyprowadziliśmy więc rezultat (4.106), który uprzednio miał charakter postulatu. Porównując (10.12) z relacją (9.39) stwierdzamy, że operator położenia w reprezentacji położeniowej to

$$\hat{\mathbf{R}}^{(r)} = \vec{r}, \quad (10.13)$$

co, w świetle dyskusji z rozdziału 4, bynajmniej nie jest wynikiem nieoczekiwany.

10.1.4 Operator pędu w reprezentacji położeniowej

Działanie operatora pędu na funkcje falowe było już postulowane (patrz (4.108)). Chcemy teraz ten postulat uzasadnić wykorzystując formalizm reprezentacji dany relacjami (9.32) lub (9.35). Potrzebujemy więc elementu macierzowego $\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{r}' \rangle$.

Aby go obliczyć, musimy mieć jakiś punkt wyjścia. Postąpimy tu zgodnie z opisaną w rozdziale 4 ogólną procedurą kwantowania polegającą na zastąpieniu klasycznych nawiasów Poissona (patrz (4.121)) komutatorami pomnożonymi przez $i\hbar$. Przypomina my więc kanoniczną relację komutacyjną (trzecia w (4.121)) dla składowych operatorów położenia i pędu:

$$[X_j, P_k] = i\hbar\delta_{jk}. \quad (10.14)$$

Biorąc teraz element macierzowy $\langle \vec{r} | \cdot | \vec{r}' \rangle$ obu stron relacji komutacyjnej, dostajemy

$$\langle \vec{r} | [X_j, P_k] | \vec{r}' \rangle = i\hbar\delta_{jk} \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = i\hbar\delta_{jk} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (10.15)$$

co wynika z relacji ortonormalności (10.5a). Z drugiej strony, obliczamy bezpośrednio element macierzowy komutatora, otrzymując

$$\langle \vec{r} | [X_j, P_k] | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | (X_j P_k - P_k X_j) | \vec{r}' \rangle = (x_j - x'_j) \langle \vec{r} | P_k | \vec{r}' \rangle, \quad (10.16)$$

co jest konsekwencją równania własnego (10.2) i jego sprzężenia hermitowskiego. Porównując prawe strony uzyskanych relacji mamy

$$\delta_{jk}\delta(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{i}{\hbar} (x_j - x'_j) \langle \vec{r} | P_k | \vec{r}' \rangle. \quad (10.17)$$

W dalszych obliczeniach wykorzystamy znane z teorii dystrybucji twierdzenie, które przyjmiemy tu bez dowodu¹. Otóż zachodzi następujący związek.

Twierdzenie 10.1 *Delta-funkcja Diraca ma następującą własność*

$$\delta_{jk}\delta(\vec{r}) = -x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r}). \quad (10.18)$$

Wykorzystując powyższą tezę po lewej stronie formuły (10.17) możemy napisać

$$-(x_j - x'_j) \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{i}{\hbar} (x_j - x'_j) \langle \vec{r} | P_k | \vec{r}' \rangle, \quad (10.19)$$

po oczywistym skróceniu, otrzymujemy

$$\langle \vec{r} | P_k | \vec{r}' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r} - \vec{r}') = i\hbar \frac{\partial}{\partial x'_k} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (10.20)$$

gdzie w ostatnim kroku dokonaliśmy zamiany zmiennych, co prowadzi do zmiany znaku. Należy pamiętać, że wyrażenie to ma sens tylko w ramach teorii dystrybucji, tj. w sensie formuły (9.32), gdzie element macierzowy operatora występuje pod znakiem całki. Element macierzowy operatora pędu w reprezentacji położeniowej wykorzystamy w celu znalezienia wyrażenia $\langle \vec{r} | P_k | \psi \rangle$, które badamy w sposób podobny do reguły (9.26). Dostajemy więc

$$\langle \vec{r} | P_k | \psi \rangle = \int d^3r' \langle \vec{r} | P_k | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle = i\hbar \int d^3r' \left[\frac{\partial}{\partial x'_k} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right] \psi(\vec{r}'). \quad (10.21)$$

Całkę obliczamy przez części. Człon powierzchniowy (brzegowy) musi znikać, ponieważ funkcja falowa na granicy dostępnego obszaru jest równa zeru (patrz (2.32)). A więc dalej

$$\langle \vec{r} | P_k | \psi \rangle = -i\hbar \int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{r}') \frac{\partial}{\partial x'_k} \psi(\vec{r}') = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{r}). \quad (10.22)$$

Podsumowując te rozważania stwierdzamy, że element macierzowy operatora pędu (10.20) w reprezentacji położeniowej zawiera deltę Diraca, zgodnie z ogólną regułą (9.36). Dokonaliśmy potem takich przekształceń, że doprowadziliśmy do formuły mającej ogólny kształt (9.39). Wobec tego możemy napisać

$$\langle \vec{r} | P_k | \psi \rangle = P_k^{(r)} \psi(\vec{r}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{r}), \quad (10.23)$$

¹Dowód można znaleźć w *Uzupełnieniach*.

a stąd, wobec dowolności funkcji falowej $\psi(\vec{r})$, wynika już konkretna postać operatora pędu w reprezentacji położeniowej. Zauważmy, że jesteśmy tu w zgodzie z ogólną notacją zaproponowaną we wzorach (9.35). Tak więc mamy

$$P_k^{(r)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (10.24)$$

czego zresztą należało oczekiwać. Teraz jednak, uzyskana postać operatora pędu w reprezentacji położeniowej została wyprowadzona z reguły komutacyjnej, a nie przyjęta jako postulat. W tym przypadku udało nam się pozbyć całek, możliwy jest zwarty zapis działania operatora pędu. Jest to więc specyficzna ilustracja relacji (9.35) gdzie sens dystrybucyjny zniknął.

10.1.5 Zasada odpowiedniości w reprezentacji położeniowej

Wykazaliśmy powyżej, że w reprezentacji położeniowej działanie operatorów położenia i pędu na dowolną funkcję falową dane jest wzorami

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \hat{\mathbf{R}}^{(r)} \psi(\vec{r}) = \vec{r} \psi(\vec{r}), \quad (10.25a)$$

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \hat{\mathbf{P}}^{(r)} \psi(\vec{r}) = -i\hbar \nabla \psi(\vec{r}), \quad (10.25b)$$

czyli działanie operatora położenia na $\psi(\vec{r})$ sprowadza się do mnożenia przez wektor, zaś działanie operatora pędu do różniczkowania względem zmiennych przestrzennych.

Można zastosować te same argumenty co poprzednio do potęg operatorów położenia i pędu. Na przykład, stosując dwukrotnie rozkład jedynki, dla kwadratu operatora pędu otrzymamy

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}}^2 | \psi \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{r}_1 \rangle \langle \vec{r}_1 | \hat{\mathbf{P}} | \vec{r}_2 \rangle \langle \vec{r}_2 | \psi \rangle. \quad (10.26)$$

Podstawiając elementy macierzowe (10.20), po tych samych, choć coraz bardziej złożonych przekształceniach dostaniemy

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}}^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}) = (\hat{\mathbf{P}}^{(r)})^2 \psi(\vec{r}). \quad (10.27)$$

Po opisaniu działania operatorów $\hat{\mathbf{R}}$ i $\hat{\mathbf{P}}$ na funkcje falowe $\psi(\vec{r})$, możemy konstruować w reprezentacji położeniowej dowolne inne operatory, będące funkcjami tych dwóch. I tak na przykład dla hamiltonianu \hat{H} , mamy

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{R}}) \xrightarrow{\text{repr. położeniowa}} \hat{H}^{(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (10.28)$$

Rezultat dyskusji możemy oczywiście zapisać w sposób bardziej ogólny, a mianowicie

$$A_{\text{klas}}(\vec{r}, \vec{p}) \xrightarrow{\text{repr. położeniowa}} \hat{A}^{(r)} = \hat{A}(\vec{r}, -i\hbar \nabla). \quad (10.29)$$

W ten sposób, zasada odpowiedniości wprowadzona wcześniej *ad hoc*, uzyskuje w języku reprezentacji położeniowej rzetelne uzasadnienie formalne. Związek z fizyką klasyczną, polegający na sposobie konstruowania operatorów na podstawie klasycznych wielkości fizycznych, wyjaśnia szczególną rolę reprezentacji położeniowej.

10.2 Reprezentacja pędowa

Pokażemy tutaj, że reprezentacja położeniowa, choć najczęściej używana, nie jest jedyną możliwą. Omówimy pokrótko reprezentację pędową.

Postępujemy w sposób całkiem podobny do poprzedniego przypadku, dlatego też nasze postępowanie będzie już nieco skrócone. Niech $\hat{\mathbf{P}}$ oznacza wektorowy, złożony z 3 składowych $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z) = (\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3)$ operator pędu (pewnej cząstki). Jego wektory i wartości własne oznaczmy

$$\hat{\mathbf{P}} |u_{\vec{\mathbf{p}}}\rangle \equiv \hat{\mathbf{P}}|\vec{\mathbf{p}}\rangle = \vec{\mathbf{p}}|\vec{\mathbf{p}}\rangle, \quad (10.30)$$

gdzie jak uprzednio $\vec{\mathbf{p}}$ jest wartością własną operatora $\hat{\mathbf{P}}$, czyli możliwym wynikiem pomiaru pędu cząstki. Oczywiście $\vec{\mathbf{p}} \in \mathbb{R}^3$ i jest zwykłym wektorem. Wektor $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ z przestrzeni Hilberta oznaczamy jego "numerem" (analogicznie jak to zrobiliśmy w (10.3) dla położenia). Stany (wektory) własne operatora hermitowskiego $\hat{\mathbf{P}}$ tworzą w \mathcal{H} bazę, a zatem są ortonormalne i zupełne, tj. spełniają relacje

$$\langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \delta(\vec{\mathbf{p}}_1 - \vec{\mathbf{p}}_2), \quad (10.31a)$$

$$\int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \langle \vec{\mathbf{p}}| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (10.31b)$$

Zbiór indeksów jest ponownie zbiorem ciągłym. Wobec tego, tak samo jak w (10.4) całka po $d\alpha$ stanie się całką względem d^3p , a także $\delta(\alpha - \beta)$ będzie zastąpiona przez $\delta(\vec{\mathbf{p}} - \vec{\mathbf{p}}')$. Tak wybraną w przestrzeni \mathcal{H} reprezentację (bazę) nazwiemy pędową. Postępując dalej, analogicznie jak przy dyskusji reprezentacji położeniowej, otrzymujemy

$$\langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \hat{\mathbf{P}} | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{p}}_2 \langle \vec{\mathbf{p}}_1 | \vec{\mathbf{p}}_2 \rangle = \vec{\mathbf{p}}_2 \delta(\vec{\mathbf{p}}_1 - \vec{\mathbf{p}}_2), \quad (10.32)$$

co oczywiście jest elementem macierzowym operatora pędu w reprezentacji pędowej.

Niech teraz $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym wektorem opisującym stan cząstki. Wówczas (w analogii do (10.8)) piszemy

$$|\psi\rangle = \hat{\mathbf{1}}|\psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \langle \vec{\mathbf{p}}| \psi\rangle = \int d^3p |\vec{\mathbf{p}}\rangle \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}). \quad (10.33)$$

Oczywiście wielkość

$$\langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}), \quad (10.34)$$

nazwiemy funkcją falową (cząstki) w reprezentacji pędowej. Sprawdźmy teraz konsekwencje normowania stanu $|\psi\rangle$. A zatem

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3p \langle \psi | \vec{\mathbf{p}} \rangle \langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle, \\ &= \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{\mathbf{p}}) \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) = \int d^3p |\tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}})|^2, \end{aligned} \quad (10.35)$$

gdzie skorzystaliśmy z rozkładu jedynki (10.31b) w reprezentacji pędowej. Widzimy więc, że zgodnie z ogólnymi wymogami, funkcja falowa $\tilde{\psi}(\vec{p})$ w reprezentacji pędowej jest unormowana do jedności, tak samo jak to było w reprezentacji położeniowej (i zresztą w każdej innej, patrz (9.31) i jego dyskusja). Dlatego też interpretujemy funkcję $\tilde{\psi}(\vec{p})$ jako amplitudę gęstości prawdopodobieństwa tego, że badana cząstka ma pęd w otoczeniu \vec{p} .

Pracując w reprezentacji położeniowej badaliśmy, w jaki sposób wyrażają się operatory położenia i pędu. Rozważymy ten sam problem w reprezentacji pędowej. Niech więc $|\psi'\rangle = \hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle$. Wobec tego, podobnie jak przy wyprowadzaniu relacji (10.12), w tym wypadku dostajemy

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}'(\vec{p}) &= \langle \vec{p} | \psi' \rangle = \langle \vec{p} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \langle \vec{p} | \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle \\ &= \int d^3 p_1 \langle \vec{p} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{p}_1 \rangle \langle \vec{p}_1 | \psi \rangle.\end{aligned}\quad (10.36)$$

Biorąc pod uwagę wyrażenie (10.32) otrzymujemy

$$\tilde{\psi}'(\vec{p}) = \int d^3 p_1 \vec{p}_1 \delta(\vec{p} - \vec{p}_1) \langle \vec{p}_1 | \psi \rangle = \vec{p} \langle \vec{p} | \psi \rangle = \vec{p} \tilde{\psi}(\vec{p})\quad (10.37)$$

Stwierdzamy, że działanie operatora pędu w reprezentacji pędowej sprowadza się do pomnożenia funkcji falowej $\tilde{\psi}(\vec{p})$ przez pęd (wartością własną)

$$\hat{\mathbf{P}}^{(p)} \tilde{\psi}(\vec{p}) = \vec{p} \tilde{\psi}(\vec{p}),\quad (10.38)$$

co jest wynikiem podobnym do relacji (10.12) uzyskanej w reprezentacji położeniowej. Dość żmudne obliczenia doprowadziły nas do wyrażenia (10.24) określającego operator pędu w reprezentacji położeniowej. W dużej mierze analogiczna (nie będziemy więc jej tu podawać) procedura obliczeniowa pozwala znaleźć postać operatora położenia w reprezentacji pędowej. Otrzymujemy wtedy

$$\hat{\mathbf{R}}^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{p}} = i\hbar \nabla_{\vec{p}}, \quad \text{lub} \quad X_j^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}\quad (10.39)$$

czyli operator położenia w reprezentacji pędowej to gradient obliczany w przestrzeni pędów $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$.

10.3 Związek między reprezentacjami $|\vec{r}\rangle$ i $|\vec{p}\rangle$

10.3.1 Wprowadzenie

Wybierając w przestrzeni stanów \mathcal{H} bazy $|\vec{r}\rangle$ oraz $|\vec{p}\rangle$ skonstruowaliśmy dwie reprezentacje. Stanowi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ przypisaliśmy funkcje falowe

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle \quad - \quad \text{w reprezentacji położeniowej}, \quad (10.40a)$$

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle \quad - \quad \text{w reprezentacji pędowej}, \quad (10.40b)$$

Przypomnijmy, że te funkcje falowe są współczynnikami rozkładów (10.8) i (10.33), odpowiednio. Co więcej, wyliczyliśmy operatory położenia i pędu, co jest zestawione w poniższej tabeli

	Reprezentacja	
	położeniowa	pędowa
operator położenia	$\hat{\mathbf{R}}^{(r)} = \vec{\mathbf{r}}$	$\hat{X}_j^{(p)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}$
operator pędu	$\hat{P}_k^{(r)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$	$\hat{\mathbf{P}}^{(p)} = \vec{\mathbf{p}}$

(10.41)

Zastanawia symetria elementów tej tabelki. Oczywista wydaje się być sugestia, że obie reprezentacje są wzajemnie powiązane. Zbadamy ten związek, posługując się znymi już metodami. Rozważmy $\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ – funkcję falową w reprezentacji położeniowej i wykorzystajmy rozkład jedynki w reprezentacji pędowej

$$\begin{aligned} \psi(\vec{\mathbf{r}}) &= \langle \vec{\mathbf{r}} | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3p \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle \langle \vec{\mathbf{p}} | \psi \rangle \\ &= \int d^3p \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}). \end{aligned} \quad (10.42)$$

Postępując teraz "odwrotnie", piszemy

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{\mathbf{p}}) &= \langle \vec{\mathbf{p}} | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \int d^3r \langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle \\ &= \int d^3r \langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3r \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle^* \psi(\vec{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (10.43)$$

przy czym ostatnia równość jest konsekwencją własności iloczynu skalarnego. Z powyższych związków wynika, że jeżeli tylko znamy wielkość $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$, to możemy przejść od reprezentacji pędowej do położeniowej (za pomocą (10.42)), lub na odwrót od położeniowej do pędowej (10.43). Możemy także interpretować iloczyn skalarny $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ jako swego rodzaju "macierz" przejścia od jednej reprezentacji do drugiej.

Przed obliczeniem iloczynu $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ zastanówmy się nad jego sensem fizycznym. Umówiliśmy się nazywać $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi \rangle$ funkcją falową stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej. Wobec tego $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ możemy nazwać funkcją falową pędu w reprezentacji położeniowej. Ponieważ $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ to stan własny operatora pędu, więc możemy jeszcze inaczej powiedzieć, że $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$ to funkcja własna pędu w reprezentacji położeniowej. Możemy odwrócić rozumowanie i nazwać $\langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle$ funkcją własną położenia w reprezentacji pędowej. Co więcej, zgodnie z interpretacją probabilistyczną, $|\langle \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{r}} \rangle|^2$ jest

- gęstością prawdopodobieństwa tego, że cząstka mająca pęd $\vec{\mathbf{p}}$ (stan własny) znajduje się w otoczeniu punktu $\vec{\mathbf{r}}$ w przestrzeni;
- gęstością prawdopodobieństwa tego, że cząstka znajdująca się w punkcie $\vec{\mathbf{r}}$ ma pęd w otoczeniu wartości $\vec{\mathbf{p}}$, tj. w obszarze $(\vec{\mathbf{p}} + d\vec{\mathbf{p}})$ w przestrzeni pędów.

Niestety, taka interpretacja sprawia poważne kłopoty, które omówimy po obliczeniu jawniej postaci funkcji $\langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{p}} \rangle$.

10.3.2 Funkcje własne pędu w reprezentacji położeniowej

Szukamy więc funkcji własnej pędu w reprezentacji położeniowej, czyli "macierzy" przejścia między obiema reprezentacjami. Wygodnie jest oznaczyć

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle. \quad (10.44)$$

Aby znaleźć tę funkcję, rozważmy element macierzowy powstający przez "obłożenie" zagnieinia własnego pędu (10.30) przez bra $\langle \vec{r} |$

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{p} | \vec{p} \rangle = \vec{p} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \vec{p} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}), \quad (10.45)$$

gdzie po prawej wyciągnęliśmy zwykły wektor (wartość własną pędu) przed element macierzowy. Za pomocą relacji (10.23), w której kładziemy $|\psi\rangle = |\vec{p}\rangle$ otrzymujemy

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{P}} | \vec{p} \rangle = \hat{\mathbf{P}}^{(r)} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = -i\hbar \nabla \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}), \quad (10.46)$$

Przyrównując prawe strony otrzymujemy równanie różniczkowe

$$-i\hbar \nabla \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}). \quad (10.47)$$

Równanie to ma oczywiste rozwiązanie w postaci

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = N_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right), \quad (10.48)$$

gdzie N_0 jest stałą normalizacyjną. Normowanie jest tu jednak sprawą delikatną. Problemy, na które tu natrafiamy są analogiczne do tych, które omawialiśmy w podrozdziale 3.3. Zauważmy bowiem, że z warunków zupełności bazy położeniowej (10.5b) i z normalizacji (10.31a) wynika

$$\int d^3r |\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{p} | \vec{p} \rangle = \delta(\vec{0}). \quad (10.49)$$

A więc mamy kłopot, bowiem delta Diraca jest dystrybucją, a nie liczbą. Spróbujemy obejść tą trudność. W tym celu warto przypomnieć sobie, że w teorii transformacji Fouriera mamy

$$(2\pi)^3 \delta(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) = \int d^3r \exp\left[-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}\right]. \quad (10.50)$$

Wobec tego, dla poszukiwanej funkcji $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ z warunku ortonormalizacji (10.31a) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) &= \langle \vec{p}_1 | \vec{p}_2 \rangle = \int d^3r \langle \vec{p}_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p}_2 \rangle \\ &= |N_0|^2 \int d^3r \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p}_1 \cdot \vec{r}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}_2 \cdot \vec{r}\right) \\ &= |N_0|^2 \int d^3r \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{r}\right], \end{aligned} \quad (10.51)$$

gdzie druga równość wynika z rozkładu jedynki w reprezentacji położeniowej. Zamieniając w elementarny sposób zmienną całkowania $\vec{r} = \hbar \vec{q}$, na mocy (10.50) dostajemy

$$\begin{aligned}\delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) &= |N_o|^2 \hbar^3 \int d^3q \exp[-i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{q}] \\ &= |N_o|^2 \hbar^3 (2\pi)^3 \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)\end{aligned}\quad (10.52)$$

Widzimy, że stała normalizacyjna musi wynosić

$$|N_o|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \implies N_o = \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}}. \quad (10.53)$$

Fazę globalną wybieramy równą zera. Tym samym funkcje własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej są postaci

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right), \quad (10.54)$$

przy "warunku normowania"

$$\begin{aligned}\int d^3r \langle \vec{p}_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p}_2 \rangle &= \int d^3r \varphi_{\vec{p}_1}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{p}_2}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \cdot \vec{r}\right] = \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_2).\end{aligned}\quad (10.55)$$

O normowaniu mówimy tu w cudzysłowie. Uzyskany rezultat jest sformalizowaniem trudności interpretacyjnych omawianych już w rozdz. 3 (patrz dyskusja formuły (3.17)). Przypomnijmy, że możemy na wielkość $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ spojrzeć na dwa sposoby. Po pierwsze, jest to funkcja własna pędu w reprezentacji położeniowej, bowiem $|\vec{p}\rangle$ jest stanem własnym pędu. Po drugie, jest to "macierz" przejścia pomiędzy reprezentacją położeniową a pędową (relacje (10.42) oraz (10.43)).

Latwo jest sprawdzić, że powyższa funkcja rzeczywiście jest funkcją własną pędu w reprezentacji położeniowej. Istotnie, zgodnie z przepisem (10.23)

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(r)} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= -i\hbar \nabla \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \\ &= -i\hbar \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{p}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) = \vec{p} \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}),\end{aligned}\quad (10.56)$$

tak jak być powinno. Zajmiemy się teraz analizą "przejścia" pomiędzy badanymi reprezentacjami.

10.3.3 Zmiana reprezentacji – pary fourierowskie

Do tej pory pracowaliśmy w reprezentacji położeniowej, w której stan $|\psi\rangle$ reprezentujemy za pomocą funkcji falowej $\psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi \rangle$. Chcemy teraz stan $|\psi\rangle$ przedstawić w reprezentacji pędowej. Korzystamy ze wzoru (10.43), gdzie podstawiamy $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$, a zatem

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \int d^3r \varphi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \psi(\vec{r}). \quad (10.57)$$

Na odwrot, przechodzimy od reprezentacji pędowej do położeniowej, więc na mocy (10.42) otrzymujemy

$$\psi(\vec{r}) = \int d^3p \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) \tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (10.58)$$

Wnioskujemy więc, że funkcje falowe stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacjach położeniowej i pędowej stanowią parę transformat Fouriera. Założymy, że składniki znamy (np. z rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera) funkcję falową cząstki w reprezentacji położeniowej, to za pomocą transformaty (10.57) znajdziemy odpowiednią funkcję falową w reprezentacji pędowej. Transformata (10.58) zapewnia zaś przejście odwrotne – od pędowej funkcji falowej do zwykłej, tj. do reprezentacji położeniowej.

10.3.4 Cząstka swobodna

Funkcje falowe $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ (w reprezentacji położeniowej) interpretowaliśmy jako funkcje własne pędu, albo jako współczynniki określające przejście pomiędzy reprezentacjami $|\vec{r}\rangle$ i $|\vec{p}\rangle$. Możemy jednak nadać tym funkcjom jeszcze inną interpretację. W rozdziale 3 badaliśmy już kwestie związane z bezspinową cząstką o masie m (patrz (3.11) – (3.18)). Wracamy znów do tego zagadnienia, ale w innym – bardziej formalnym – języku. Hamiltonian takiej cząstki to po prostu energia kinetyczna, czyli ma on postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m}. \quad (10.59)$$

Zbadajmy stacjonarne równanie Schrödingera, czyli zagadnienie własne dla hamiltonianu

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle \implies \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m}|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (10.60)$$

które w reprezentacji położeniowej przyjmuje postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}), \quad (10.61)$$

co oczywiście wynika np. z (10.27). Zamiast rozwiązywać równanie różniczkowe (10.61) możemy postąpić inaczej. Drugie z równań (10.60) zapiszemy jako

$$\hat{\mathbf{P}}^2|\phi\rangle = 2mE|\phi\rangle, \quad (10.62)$$

co stanowi równanie własne dla kwadratu operatora pędu. Ponieważ zaś $\hat{\mathbf{P}}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle$, więc natychmiast mamy $\hat{\mathbf{P}}^2|\vec{p}\rangle = \vec{p}^2|\vec{p}\rangle$. Zatem stan $|\phi\rangle$ jest stanem własnym pędu proporcjonalnym do stanu $|\vec{p}\rangle$. A więc po podstawieniu do (10.62) (stała proporcjonalności i tak się skraca) mamy

$$\vec{p}^2|\vec{p}\rangle = 2mE|\vec{p}\rangle. \quad (10.63)$$

Wnioskujemy stąd, że stan $|\vec{p}\rangle$ jest nie tylko stanem własnym pędu, ale także jest stanem własnym hamiltonianu (energii) cząstki swobodnej odpowiadającym energii $E = \vec{p}^2/2m$.

Przechodząc do reprezentacji położeniowej stwierdzamy, że funkcja falowa

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \quad (10.64)$$

jest funkcją własną pędu oraz funkcją własną energii swobodnej cząstki, przy czym $E = \vec{p}^2/2m$. Zwróćmy uwagę, że energia E jest silnie zdegenerowana, bo odpowiadają jej funkcje własne (10.64), w których energia określa jedynie wartość $p = |\vec{p}|$, zaś kierunek wektora pędu jest dowolny.

10.3.5 Kłopoty interpretacyjne

Normując funkcję własną pędu $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ (w reprezentacji położeniowej) natrafiliśmy na kłopoty. Odwołaliśmy się do "sztuczek" z teorii dystrybucji i transformacji Fouriera. Niestety nie są to jedyne kłopoty. Zgodnie z przyjętą interpretacją $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że cząstka o pędzie \vec{p} zostanie znaleziona w otoczeniu punktu \vec{r} . Wydaje się to być w porządku, dopóki nie uświadomimy sobie, że

$$|\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = \left| \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \right|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (10.65)$$

więc całka z gęstości prawdopodobieństwa po całej przestrzeni \mathbb{R}^3 daje nieskończoność. Cały kłopot w tym, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w całej przestrzeni powinno być równe jedności. Oczywiście są te same trudności, które napotkaliśmy w rozdziale 3 (patrz (3.17) i dalsza dyskusja). Teraz spojrzymy na te problemy w nieco innym świetle.

Zwróćmy uwagę na dwie sprawy. Po pierwsze, zasada nieoznaczoności mówi, że jeśli cząstka ma ściśle określony pęd (o rozmyciu dążącym do zera), to rozmycie jej położenia powinno dążyć do nieskończoności. W tym więc sensie nasz kłopot może wydawać się niewielki. Po drugie, jeśli będziemy całkować gęstość prawdopodobieństwa (10.65) po skończonej objętości (nie wprowadzając żadnych innych modyfikacji), to wynik całkowania powinien być skończony, można więc mieć nadzieję, że jakoś uda się przeprowadzić normowanie prawdopodobieństwa.

Spróbujmy raz jeszcze uzmysłowić sobie, skąd wzięły się problemy. Wprowadzając reprezentację $|\vec{p}\rangle$ (a potem szukając związków z reprezentacją $|\vec{r}\rangle$) przyjęliśmy, że wartości własne pędu tworzą zbiór ciągły, czego konsekwencją jest relacja ortonormalizacyjna (10.31a) zawierająca deltę Diraca zamiast delty Kroneckera i z której korzystaliśmy w (10.51). Innymi słowy przyjęliśmy, że operator pędu ma widmo ciągłe. Oczywiście to samo dotyczy widma energii, gdy traktujemy $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})$ jako funkcję własną hamiltonianu cząstki swobodnej. Operatory mające widmo ciągłe występują w różnych zagadnieniach fizycznych i sprawiają trudności podobne do omawianych tutaj. Nie jest naszym celem dyskutowanie matematycznych aspektów tych trudności. Rozwiązuje się je zazwyczaj technikami zbliżonymi do tutaj zastosowanych, tj. (mówiąc w uproszczeniu) przez odwołanie

się do teorii dystrybucji i transformacji Fouriera. Mamy jednak wtedy do czynienia z nie-normowalnymi (w sensie relacji (10.65)) funkcjami falowymi. Jak poradzić sobie z ich interpretacją fizyczną?

Jeden ze sposobów przenosimy z fizyki klasycznej, gdzie często opisujemy fale za pomocą tzw. fal płaskich typu $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$, które rozciągają się w całej przestrzeni i także są kłopotliwe (bo np. traktując je ściśle – niosą nieskończoną energię). Wyjście z kłopotu polega na cichym założeniu, że fale płaskie stanowią składowe pakietów falowych. Podobnie możemy postępować w mechanice kwantowej, po cichu myśląc o funkcjach $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})$ jako o składowych pakietu falowego. Matematyczna analiza pakietów bywa żmudna i dosyć uciążliwa. Funkcje $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})$ są zaś proste i łatwo poddają się manipulacjom matematycznym. Wygodnie jest się więc nimi posługiwać przyjmując, że w końcu dokonamy ich superpozycji tworząc pakiety falowe. Pakiet falowy tworzy normowalną funkcję falową i jego interpretacja probabilistyczna nie sprawia już żadnych kłopotów. Co więcej, pakiet charakteryzuje się skończonymi rozmyciami pędu i położenia, co jest w pełni zgodne z zasadą nieoznaczoności.

Innym sposobem ominienia omawianych trudności interpretacyjnych jest rozważanie układów fizycznych w skończonej objętości (w pudle o objętości V). Metoda ta nie tylko (jak już wskazywaliśmy) ogranicza obszar dostępny dla cząstki, lecz także na ogół prowadzi do widma dyskretnego, czyli pozwala uniknąć problemów z widmem ciągłym. Funkcje falowe są wówczas normowalne. Przykładem może być cząstka w nieskończonym gębokiej jamie potencjału, gdzie żadne kłopoty się nie pojawiają.

Należy także przypomnieć możliwość wskazaną w rozdziale 3. Chodzi tu oczywiście o interpretację fal płaskich, jako "strumień cząstek", co też bywa pożyteczne. Podsumowując, stwierdzamy, że funkcje falowe $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle$ mogą być pożytecznym narzędziem matematycznym (tak samo jak fale płaskie w fizyce klasycznej), a z ich interpretacją radzimy sobie w któryś z omówionych sposobów.

Rozdział 11

Zupełny zbiór obserwabli komutujących

11.1 Wprowadzenie

W rozdziale 4 omawialiśmy, w dość ogólny sposób, zagadnienie własne dla obserwabli – operatora hermitowskiego (por. (4.53) i dalsza dyskusja). Wróćmy teraz do tego problemu, stosując konsekwentnie bardziej ogólną notację Diraca i nie przesądzając niczego o wyborze reprezentacji.

Badamy więc zagadnienie własne dla pewnej obserwabli

$$\hat{A} |u_n^{i_n}\rangle = a_n |u_n^{i_n}\rangle, \quad i_n = 1, 2, \dots, g_n, \quad (11.1)$$

gdzie g_n jest stopniem degeneracji wartości własne a_n . Zakładamy ponadto, że zbiór $\{a_n\}$ jest dyskretny. Zbiór stanów własnych jest ortonormalny i zupełny

$$\langle u_m^{j_m} | u_n^{i_n} \rangle = \delta_{j_m, i_n} \delta_{mn}, \quad \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |u_n^{i_n}\rangle \langle u_n^{i_n}| = \hat{1}, \quad (11.2)$$

i tworzy bazę w przestrzeni stanów \mathcal{H} . Przypomnijmy ponadto, że (patrz (4.56)) dowolna kombinacja liniowa

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i_n=1}^{g_n} C_{i_n} |u_n^{i_n}\rangle, \quad C_{i_n} \in \mathbb{C}, \quad (11.3)$$

jest stanem własnym obserwabli \hat{A} odpowiadającym wartości własne a_n . Innymi słowy, podprzestrzeń \mathcal{H}_n (o wymiarze g_n) rozpięta przez zbiór wektorów $\{|u_n^{i_n}\rangle\}_{i_n=1, \dots, g_n}$, jest podprzestrzenią własną obserwabli \hat{A} . Jeszcze inaczej, dowolny wektor $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ jest stanem własnym operatora \hat{A} , co oczywiście wynika z możliwości przedstawienia go w postaci (11.3).

Wniosek : Nie mamy jednoznacznego sposobu konstrukcji baz w podprzestrzeniach \mathcal{H}_n .

Można w arbitralny sposób wybrać g_n niezależnych liniowo wektorów w \mathcal{H}_n i przeprowadzić proces ortonormalizacji Gramma-Schmidta. Jest to jednak niezadowalające,

bowiem wyboru można dokonać na wiele różnych sposobów. Oczywiście skonstruujemy bazę i to ortonormalną, ale niejednoznacznie.

W mechanice kwantowej oczekujemy, że wektor stanu jednoznacznie opisuje analizowany układ fizyczny. Musimy więc znaleźć sposób usunięcia omówionej wyżej niejednoznaczności. Trzeba więc ponownie zagłębić się w matematykę. Zrobimy to (jak zwykle zresztą) intuicyjnie, unikając wchodzenia w niuanse.

11.2 Twierdzenia matematyczne

Nasze rozważania rozpoczniemy od dyskusji kilku ważnych i pozytecznych stwierdzeń matematycznych.

Lemat 11.1 *Jeśli dwa operatory \hat{A} i \hat{B} komutują i jeśli $|\psi\rangle$ jest stanem własnym \hat{A} , to wektor $|\psi'\rangle = \hat{B}|\psi\rangle$ jest także stanem własnym \hat{A} odpowiadającym tej samej wartości własnej.*

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \quad \lambda \in \mathbb{R}, \\ [\hat{A}, \hat{B}] = 0. \end{array} \right\} \implies \left\{ \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = \lambda(\hat{B}|\psi\rangle) \right\}. \quad (11.4)$$

Dowód. Bezpośrednio z założeń, przez prosty rachunek

$$\hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}\lambda|\psi\rangle = \lambda(\hat{B}|\psi\rangle), \quad (11.5)$$

gdzie w drugiej równości skorzystaliśmy z komutacji operatorów \hat{A} i \hat{B} , a w ostatniej z przemienności liczby λ z dowolnym operatorem. ■

Zwróćmy tu uwagę na dwa możliwe przypadki.

- Wartość własna λ jest niezdegenerowana. Wówczas $|\psi\rangle$ jest jedynym wektorem własnym obserwabli \hat{A} odpowiadającym liczbie λ . Skoro $\hat{B}|\psi\rangle$ jest też wektorem własnym (przy tej samej wartości własnej) to musi być proporcjonalny do $|\psi\rangle$, to znaczy

$$\hat{B}|\psi\rangle = \mu|\psi\rangle. \quad (11.6)$$

A więc w tym wypadku wektor $|\psi\rangle$ jest także stanem własnym operatora \hat{B} .

- Wartość własna λ jest zdegenerowana, więc w przestrzeni \mathcal{H} odpowiada jej podprzestrzeń \mathcal{H}_λ o wymiarze $g_\lambda > 1$. Wektor $\hat{B}|\psi\rangle$ należy do tej samej wartości własnej, a więc musi leżeć w podprzestrzeni \mathcal{H}_λ . Pisząc formalnie

$$\hat{B}|\psi\rangle \in \left\{ \begin{array}{l} \text{Podprzestrzeń } \mathcal{H}_\lambda \text{ rozpięta przez} \\ \text{wektory własne operatora } \hat{A} \\ \text{odpowiadające zdegenerowanej} \\ \text{wartościowej własnej } \lambda. \end{array} \right\}. \quad (11.7)$$

Działanie \hat{B} na wektor własny $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_\lambda$ operatora \hat{A} nie wyprowadza go poza tę podprzestrzeń. Mówimy, że podprzestrzeń \mathcal{H}_λ jest inwariantna względem \hat{B} .

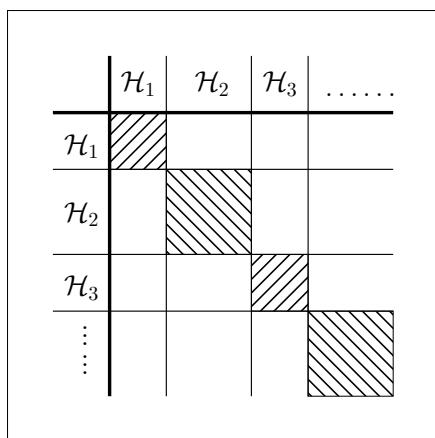
Lemat 11.2 Jeśli dwie obserwacje \hat{A} i \hat{B} komutują i jeśli $|\psi_1\rangle$ oraz $|\psi_2\rangle$ są dwoma wektorami własnymi \hat{A} odpowiadającymi dwóm różnym wartościami własnymi, to element macierzowy $\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle$ jest zerem.

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \\ \hat{A}|\psi_1\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle \\ \hat{A}|\psi_2\rangle = \lambda_2|\psi_2\rangle \\ \lambda_1 \neq \lambda_2 \end{array} \right\} \implies \langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle = 0. \quad (11.8)$$

Dowód. Zgodnie z poprzednim lematem, z komutacji operatorów \hat{A} i \hat{B} wynika, że wektor $|\psi'\rangle = \hat{B}|\psi_2\rangle$ jest wektorem własnym \hat{A} należącym do wartości własnej λ_2 . Zatem wektory $|\psi_1\rangle$ i $|\psi'\rangle$ odpowiadają różnym wartościom własnym operatora \hat{A} . Na mocy (4.50) ich iloczyn skalarny musi zniknąć. Stąd teza. ■

Twierdzenie 11.1 Jeśli dwie obserwable komutują, to w przestrzeni stanów można skonstruować bazę ortonormalną wspólną dla obu obserwabli.

Uzasadnienie. Przedstawimy tu intuicyjne rozważania, a nie w pełni ścisły dowód.



Rys. 11.1: Blokowa struktura m-

Przyjmijmy, że spełnione są relacje (11.1) – (11.3) omówione na wstępie. Wiemy, że operator \hat{B} (komutujący z \hat{A}) działając na wektor z podprzestrzeni \mathcal{H}_n nie "wyprowadza" go z niej, co zapisujemy intuicyjnie: $\hat{B}\mathcal{H}_n \subset \mathcal{H}_n$. Wiemy także z poprzedniego lematu, że

$$\langle u_m^{j_m} | \hat{B} | u_n^{i_n} \rangle = 0, \quad \text{dla } m \neq n, \quad (11.9)$$

bowiem wektory $|u_m^{j_m}\rangle$ i $|u_n^{i_n}\rangle$ odpowiadają różnym wartościom własnym operatora \hat{A} . Gdy jednak $m = n$ to relacja ta już na ogół nie jest spełniona. Elementy macierzowe pomiędzy wektorami z tej samej podprzestrzeni są na ogół różne od zera. Oznacza to, że

macierz reprezentująca operator \hat{B} ma kształt blokowy. Zaznaczone bloki są numerowane indeksem n i są podmacierzami kwadratowymi o wymiarze $g_n \times g_n$. Bloki takie mogą oczywiście mieć różne rozmiary. Mamy teraz dwa przypadki.

Jeśli wartość własna a_n jest niezdegenerowana, to wtedy $\dim \mathcal{H} = 1$ (indeks górnny przy $|u_n^{i_n}\rangle$ jest zbyteczny). Odpowiedni blok w macierzy obserwabli \hat{B} jest wymiaru 1×1 . Wektor własny obserwabli \hat{A} jest jednocześnie wektorem własnym obserwabli \hat{B} , tak samo jak w (11.6).

Drugi przypadek zachodzi, gdy wartość własna a_n jest g_n -krotnie zdegenerowana. Blok w macierzy przedstawionej na rys. 11.1 ma wymiar $g_n \times g_n$. Wektory $|u_n^{i_n}\rangle$ rozpinające podprzestrzeń \mathcal{H}_n są wektorami własnymi obserwabli \hat{A} , lecz na ogół nie są wektorami własnymi \hat{B} . Utwórzmy wektor $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ jako dowolną kombinację wektorów rozpinających tę podprzestrzeń. Przypomnijmy, że działanie operatora \hat{A} na $|\psi_n\rangle$ (por. (4.56) lub (11.1)) to

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = \hat{A}\left(\sum_{i=1}^{g_n} C_{i_n} |u_n^{i_n}\rangle\right) = a_n |\psi_n\rangle, \quad \text{gdzie } C_{i_n} \text{ są dowolne,} \quad (11.10)$$

co nie zmienia tej kombinacji poza przemnożeniem przez liczbę. Oznacza to, że w podprzestrzeni \mathcal{H}_n działanie operatora \hat{A} można przedstawić jako $a_n \hat{I}_n$, gdzie \hat{I}_n jest macierzą jednostkową "obciętą" do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Jakkolwiek wybierzymy bazę (ortonormalną) w \mathcal{H}_n , to zbudowany z niej wektor zawsze będzie stanem własnym \hat{A} należącym do wartościowej a_n . To jest właśnie, wspomniana na wstępie, niejednoznaczność. Aby ja usunąć posłużymy się operatorem \hat{B} który, jak wiemy, działając na $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ nie wyprowadza go z tej podprzestrzeni. Możemy więc rozważyć jego "obcięcie" do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Zagadnienie własne dla \hat{B} badamy więc w podprzestrzeni \mathcal{H}_n pisząc

$$\hat{B}|\varphi_n^{i_n}\rangle = b_{i_n}^{(n)} |\varphi_n^{i_n}\rangle. \quad (11.11)$$

gdzie górny indeks przy wartościowej $b_{i_n}^{(n)}$ oznacza ograniczenie się do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Hermitowskość \hat{B} sprawia, że wartości własne $b_{i_n}^{(n)}$ są rzeczywiste, a wektory $|\varphi_n^{i_n}\rangle$ tworzą bazę ortonormalną w \mathcal{H}_n . Zwróćmy uwagę, na "ciche" założenie, że wartości własne $b_{i_n}^{(n)}$ są już niezdegenerowane. Na razie przyjmiemy, że rzeczywiście tak jest. Nicco dalej powiemy co należy robić, jeśli owo założenie nie jest spełnione.

Oczywiście każdy wektor $|\varphi_n^{i_n}\rangle \in \mathcal{H}_n$ jest taką, czy inną kombinacją liniową wektorów $\{|u_n^i\rangle\}_{i=1,2,\dots,g_n}$ należących do "starej" bazy. Na mocy relacji (11.10) stwierdzamy, że każdy $|\varphi_n^{i_n}\rangle$ jest nadal wektorem własnym obserwabli \hat{A} odpowiadającym wartościowej a_n . Postępowanie to możemy zastosować w każdej z podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Tak skonstruowane wektory $|\varphi_n^{i_n}\rangle$ dla kolejnych n i odpowiadających im $i_n = 1, 2, \dots, g_n$ są wektorami własnymi zarówno obserwabli \hat{A} jak i \hat{B} , a także stanowią bazę ortonormalną w całej przestrzeni \mathcal{H} . Podsumowując tworzymy procedurę postępowania.

- Przestrzeń \mathcal{H} dzielimy na podprzestrzenie \mathcal{H}_n – podprzestrzenie własne obserwabli \hat{A} odpowiadające wartościom własnym a_n .
- Każda z podprzestrzeni \mathcal{H}_n jest inwariantna względem obserwabli \hat{B} komutującej z \hat{A} . W \mathcal{H}_n znajdujemy bazę złożoną z wektorów własnych \hat{B} .
- Tak utworzony zbiór wektorów $\{|\varphi_n^{i_n}\rangle\}$ dla $n = 1, 2, \dots, i_n = 1, 2, \dots, g_n$ jest bazą ortonormalną w \mathcal{H} złożoną z wektorów własnych wspólnych dla obserwabli \hat{A} i \hat{B} (przy założeniu, że wartości własne operatora \hat{B} są niezdegenerowane).

Tak więc twierdzenie jest uzasadnione. ■

Na zakończenie dyskusji matematycznej poczynimy kilka uwag.

1. Zwróćmy uwagę, że uzasadniając twierdzenie przyjęliśmy, że wartości własne $b_{i_n}^{(n)}$ obserwabli \hat{B} w \mathcal{H}_n są niezdegenerowane co sprawia, że wektory $\{|\varphi_n^i\rangle\}$ jednoznacznie wyznaczają bazę. Założenie to upraszcza rozważania, ale nie jest konieczne, bo zawsze można w \mathcal{H}_n znaleźć bazę złożoną z wektorów własnych \hat{B} , będących jednocześnie wektorami własnymi \hat{A} . Bloki w macierzy (patrz rys. 11.1) wynikają z podziału na podprzestrzenie przez operator \hat{A} . Jeśli wartości własne \hat{B} w \mathcal{H}_n są zdegenerowane, to wówczas każdy z bloków będzie podzielony na podbloki, niekoniecznie o rozmiarze 1×1 . Dlatego też dla komutujących obserwabli \hat{A} i \hat{B} będziemy pisali

$$\hat{A}|\varphi_{np}^{j_p}\rangle = a_n|\varphi_{np}^{j_p}\rangle, \quad \hat{B}|\varphi_{np}^{j_p}\rangle = b_p|\varphi_{np}^{j_p}\rangle. \quad (11.12)$$

Indeksy n i p rozróżniają wartości własne obu obserwabli. Możemy powiedzieć, że indeks n numeruje bloki (wynikłe z degeneracji wartościowej a_n), indeks p numeruje podbloki dla danego n . Górnny indeks j_p jest potrzebny jeśli podbloki mają wymiar większy niż 1×1 , tj. gdy wartości własne \hat{B} są nadal zdegenerowane. W takiej sytuacji niejednoznaczność nie jest do końca usunięta. Dowolna kombinacja liniowa wektorów (których elementy macierzowe tworzą podblok) jest wektorem własnym \hat{B} , analogicznie jak to było dla obserwabli w bloku \mathcal{H}_n . Wkrótce powiemy co trzeba zrobić w takim przypadku.

2. Prawdziwe jest również twierdzenie odwrotne. *Jeżeli dwie obserwable mają wspólną bazę wektorów własnych to obserwable te komutują.* Dowód można przeprowadzić przez odwrócenie kolejności rozważań.
3. Czasami mamy do czynienia z zagadnieniem własnym obserwabli \hat{C} , która jest sumą dwóch innych obserwabli komutujących, tj.

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}, \quad \text{przy czym} \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (11.13)$$

Jeśli znajdziemy zbiór $|\varphi_{np}^{j_p}\rangle$ – wspólną bazę dla \hat{A} i \hat{B} , to problem dla \hat{C} jest automatycznie rozwiązany. Wektor $|\varphi_{np}^{j_p}\rangle$ w oczywisty sposób jest stanem własnym \hat{C}

$$\hat{C}|\varphi_{np}^{j_p}\rangle = (a_n + b_p)|\varphi_{np}^{j_p}\rangle. \quad (11.14)$$

Fakt, że $\{|\varphi_{np}^{j_p}\rangle\}$ stanowią bazę jest ważny. Stąd bowiem wynika, że liczby $c_{np} = a_n + b_p$ wyczerpują zbiór wartości własnych obserwabli \hat{C} .

11.3 Zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK)

Jeśli mamy obserwabli \hat{A} o niezdegenerowanych wartościach własnych to wektory własne $\{|u_n\rangle\}$ tworzą bazę w przestrzeni stanów. Podprzestrzenie \mathcal{H}_n są jednowymiarowe i są

wyznaczone jednoznacznie. Mówimy, że operator \hat{A} stanowi (jednoelementowy) zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK).

Jeżeli wartości własne \hat{A} są zdegenerowane (wszystkie, czy tylko niektóre) to pewne podprzestrzenie \mathcal{H}_n są więcej niż jednowymiarowe. W tych podprzestrzeniach można wybrać bazę w sposób dowolny. Wartości własne a_n nie wystarczają do jednoznacznego określenia bazy w całej przestrzeni. Aby wyznaczyć bazę w sposób jednoznaczny potrzebujemy dodatkowych informacji. W tym celu wybieramy obserwalę \hat{B} komutującą z \hat{A} i konstruujemy wspólną bazę. Jeśli problem niejednoznaczności zostanie w ten sposób usunięty, to zbiór $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ stanowi ZZOK. Jednoznacznie wyznaczona baza $\{|\varphi_{np}\rangle\}$ odpowiada wartościom własnym $\{a_n, b_p\}$. Wystarczy jeśli \hat{B} w podprzestrzeniach wyznaczonych przez \hat{A} będzie mieć niezdegenerowane wartości własne. Tak jednak być nie musi.

Jeśli dla pary wartości własnych a_n i b_p istnieje kilka wektorów własnych (macierz na rys. 11.1) ma w klatkach podklatki o wymiarze większym niż 1×1). Musimy wtedy kontynuować proces jednoznacznego wyznaczania bazy. Dobieramy trzecią obserwalę \hat{C} komutującą zarówno z \hat{A} jak i z \hat{B}

$$[\hat{C}, \hat{A}] = [\hat{C}, \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (11.15)$$

Jeśli wartościom własnym a_n i b_p odpowiada tylko jeden wspólny wektor własny \hat{A} i \hat{B} , to z konieczności (ze względu na relację (11.15)) jest to także wektor własny obserwabli \hat{C} . Wynika to oczywiście z pierwszego lematu (11.4). Operator \hat{C} jest "bez znaczenia" w podklatkach o wymiarze 1×1 .

Jeśli wartościom własnym a_n i b_p odpowiada podprzestrzeń \mathcal{H}_{np} , czyli podklatka o wymiarze większym niż 1×1 , to możemy wybrać bazę wspólną dla trzech obserwabli \hat{A} , \hat{B} i \hat{C} . Wówczas trzy wartości własne a_n , b_p i c_s wyznaczają wektory własne $|\varphi_{nps}\rangle$. Jeśli w ten sposób zbudowana baza jest już określona jednoznacznie, to obserwabli $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\}$ stanowią ZZOK.

W razie potrzeby (nadal brak pełnej jednoznaczności) kontynuujemy proces, dobierając czwartą obserwabłę \hat{D} komutującą z trzema poprzednimi.

Podsumowując mówimy, że zbiór obserwabli $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ stanowi zupełny zbiór obserwabli komutujących (ZZOK), jeśli

- wszystkie obserwable parami komutują;
- określenie wartości własnych wszystkich tych operatorów wyznacza jednoznacznie zbiór wektorów własnych tworzących bazę (ortonormalną) w przestrzeni stanów.

Równoważnie możemy powiedzieć, że zbiór obserwabli $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ jest zupełnym zbiorem obserwabli komutujących, jeżeli istnieje jednoznacznie określona baza, której wektory są wspólnymi wektorami własnymi wszystkich tych obserwabli jednocześnie.

Należy zdawać sobie sprawę, że wybór ZZOK dla danego układu fizycznego na ogół nie jest jednoznaczny. Kierujemy się zazwyczaj wygodą lub też sensem fizycznym obserwabli, wybierając je tak, aby jak najprościej interpretować wyniki.

11.4 Uwagi praktyczne

Omówimy tu sytuacje praktyczne, przed którymi stajemy rozważając konkretne problemy mechaniki kwantowej. Wiele takich problemów sprowadza się (np. stacjonarne równanie Schrödingera) do rozwiązania zagadnienia własnego pewnej obserwabli \hat{A} . Chcemy wówczas wyznaczyć jej wartości i wektory własne, i to w sposób jednoznaczny. Stawiamy wówczas pytanie: jakie inne obserwable \hat{B} , \hat{C} , itd., komutują z \hat{A} . Staramy się wówczas znaleźć możliwie najmniejszy zbiór takich operatorów, ale wyczerpujący wszelkie możliwości. Chodzi o to, aby nie dało się go w sposób nietrywialny rozszerzyć. Wyjaśnimy to tak. Założymy, że operatory \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} tworzą ZZOK. Oczywiście np. \hat{B}^2 także będzie komutować z wybranymi operatorami, ale tak naprawdę niczego nowego nie wnosi. Przy takim założeniu mamy

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{C}, \hat{A}] = 0. \quad (11.16)$$

Operatory te mają wspólny zbiór wektorów własnych

$$\hat{A} |\phi_{nps}\rangle = a_n |\phi_{nps}\rangle, \quad a_n \in \mathbb{R}, \quad n \in \mathcal{N}, \quad (11.17a)$$

$$\hat{B} |\phi_{nps}\rangle = b_p |\phi_{nps}\rangle, \quad b_p \in \mathbb{R}, \quad p \in \mathcal{P}, \quad (11.17b)$$

$$\hat{C} |\phi_{nps}\rangle = c_s |\phi_{nps}\rangle, \quad c_s \in \mathbb{R}, \quad s \in \mathcal{S}, \quad (11.17c)$$

Omawiając zagadnienie w ogólnym kontekście, musimy pamiętać, że zbiory indeksów \mathcal{N} , \mathcal{P} oraz \mathcal{S} mogą być różne, skończone lub nie, jedne takie, a drugie inne. Charakter zbiorów indeksów zależy od konkretnego zagadnienia. Wektory $\{|\phi_{nps}\rangle\}$ tworzą (jednoznacznie określoną) bazę w przestrzeni stanów, więc dowolny wektor $|\psi\rangle$ można w sposób jednoznaczny rozłożyć w bazie

$$|\psi\rangle = \sum_{n \in \mathcal{N}} \sum_{p \in \mathcal{P}} \sum_{s \in \mathcal{S}} C_{nps} |\phi_{nps}\rangle, \quad C_{nps} \in \mathbb{C}. \quad (11.18)$$

W praktycznych zadaniach naszym podstawowym celem jest zwykle wyznaczenie bazy $\{|\phi_{nps}\rangle\}$ w przestrzeni \mathcal{H} , a także jednego (lub więcej) spośród trzech zbiorów wartości własnych $\{a_n\}$, $\{b_p\}$ oraz $\{c_s\}$. Rozwiążanie problemu najczęściej przebiega w następujących krokach.

- Sprawdzamy, czy dany układ obserwabli stanowi ZZOK. Jeśli nie, to musimy dobrać obserwable tak, aby uzyskać ZZOK, czyli zbiór wszystkich możliwych w danym zagadnieniu obserwabli komutujących.
- Dla obserwabli stanowiących ZZOK rozwiązujemy zagadnienia własne (11.17).
- Odczytujemy z nich dopuszczalne wartości własne a_n , b_p oraz c_s .
- Konstruujemy ortonormalną bazę $\{|\phi_{nps}\rangle\}$ w przestrzeni stanów.

Przedstawiona procedura jest sformułowana w sposób abstrakcyjny, a przykłady takiego postępowania podamy w dalszych rozdziałach. Czasami praktyczne obliczenia wykonujemy w reprezentacji położeniowej, a wektorami stanu są wówczas funkcje falowe. Tak właśnie było w rozdziale 7, gdzie rozwiązywaliśmy stacjonarne równanie Schrödingera dla oscylatora harmonicznego.

* * * * *

Rozdział 12

Postulaty mechaniki kwantowej

Mechanika kwantowa, jak zresztą każda inna teoria fizyczna, bazuje na kilku postulatach, które przyjmujemy "na wiarę". Rolę postulatów w mechanice klasycznej pełnią, na przykład, zasady dynamiki Newtona, a w elektrodynamice równania Maxwell'a. Nie umiemy powiedzieć dlaczego obowiązują takie, a nie inne postulaty. W fizyce nazywamy je często "prawami przyrody". W matematyce tę samą rolę pełnią aksjomaty.

Zasadniczą różnicą między fizyką a matematyką jest to, że teoria fizyczna jest zawsze weryfikowana doświadczalnie, podczas gdy od teorii matematycznej wymaga się jedynie wewnętrznej niesprzeczności (nie ma, i nie potrzeba żadnego odniesienia do eksperymentu). Teoria fizyczna jest sprawdzana w doświadczeniu, które często określa także jej zakres stosownalności. Trzeba przyznać, że zgodność pomiędzy przewidywaniami mechaniki kwantowej i doświadczeniem jest wprost fenomenalna. Potwierdza to słuszność wybranych postulatów. Potwierdzenie nie oznacza jednak dowodu. Teoria fizyczna nie ma dowodu, choć w matematyce jest to możliwe. Fizyka ma za to potwierdzenie doświadczalne. Należy jednak podkreślić, że wystarczy jedno jedyne rzetelne doświadczenie, które mogłoby skutkować odrzuceniem mechaniki kwantowej (lub jakiejkolwiek innej teorii fizycznej), gdyby tylko jego rezultaty ewidentnie stały w sprzeczności z teorią¹.

Postulaty, o których tu będzie mowa, pojawiły się już we wcześniejszych rozdziałach. Teraz je jedynie zbierzemy i uporządkujemy. Zanim to zrobimy poczynimy pewne dodatkowe uwagi.

1. Postulaty mechaniki kwantowej mają spore znaczenie filozoficzne. Te kwestie zostawiamy całkiem poza tokiem wykładu.
2. Postulaty można formułować na różne sposoby, zależne przede wszystkim od stopnia abstrakcji i wyrafinowania aparatu matematycznego. Można też powiedzieć, że pewne znaczenie ma też swoisty "gust" autora. W tym wykładzie staramy się unikać komplikacji matematycznych. Pozostaniemy też w ramach dotychczas przedstawionego formalizmu.

¹Tego typu sugestie doświadczalne pojawiały się w historii fizyki. Jak do tej pory zawsze okazywało się, że pomiary były niedokładne lub błędne. Stąd tak ważne jest, aby doświadczenie było rzetelne.

3. Każdy postulat opatrzymy pewnymi komentarzami, które nie są ani kompletne ani wyczerpujące. Dyskusje interpretacyjne dotyczące mechaniki kwantowej ciągle trwają i nie sposób uwzględnić wielu spraw, które też mogą być znaczące. Ograniczymy się więc do uwag, które autor niniejszego wykładu uważa za najistotniejsze, przy najmniej dla czytelnika który dopiero się zapoznaje się z trudną i skomplikowaną mechaniką kwantową.

12.1 Postulat 1: wektor stanu

Postulat 1. W każdej chwili czasu t stan układu fizycznego jest określony jednoznacznie przez unormowany wektor $|\psi(t)\rangle$ (czyli $\|\psi(t)\|^2 = 1$) należący do odpowiednio dobranej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} .

Komentarze

1. W przestrzeni wektorowej można budować kombinacje liniowe, co jest odzwierciedleniem zasady superpozycji. Jeśli $\{|\psi_n\rangle\}_{n=1,\dots}$ stanowi zbiór ortonormalnych wektorów stanu, to wówczas kombinacja

$$|\phi\rangle = \sum_{n=1} C_n |\psi_n\rangle, \quad \text{przy czym} \quad C_n \in \mathbb{C}, \quad \text{oraz} \quad \sum_{n=1} |C_n|^2 = 1, \quad (12.1)$$

jest także unormowanym wektorem stanu. Omawiany postulat jest więc ścisłe związany z zasadą superpozycji. Stany superponowane są źródłem efektów interferencyjnych charakterystycznych dla mechaniki kwantowej.

2. W literaturze przedmiotu można spotkać stwierdzenie, że stan układu fizycznego jest reprezentowany przez promień w przestrzeni Hilberta. Oznacza to, że wektor $\lambda|\psi\rangle$ dla dowolnego $\lambda \in \mathbb{C}$ określa jeden i ten sam stan. Wydaje się to być nieuzasadnione. Chodzi o to, że nie wiadomo jaki jest sens kombinacji liniowej takich "promieni". Tym samym niejasna jest zasada superpozycji. Co więcej, wprowadzając interpretację probabilistyczną trzeba dodatkowo narzucić warunek normowania. Dlatego też, naszym zdaniem, warto przyjąć warunek normowania już w treści postulatu.
3. W rozdziale 2 postulowaliśmy (patrz (2.23) istnienie funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$ opisującej stan układu. Jak wiemy, w przestrzeni \mathcal{H} można wybrać różne bazy – reprezentacje. Funkcja falowa jest po prostu wektorem stanu w reprezentacji położeniowej: $\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$, jest więc obiektem równoważnym, lecz mniej ogólnym, bowiem możemy skonstruować inne reprezentacje: pędową, energetyczną i inne. Oczywiście, w konkretnych zastosowaniach jest często łatwiej posługiwać się funkcją falową, niż ogólnym, abstrakcyjnym wektorem stanu.

12.2 Postulat 2: obserwable

Postulat 2. Każdej mierzalnej wielkości fizycznej \mathcal{A} odpowiada obserwabla (operator hermitowski) \hat{A} działająca w przestrzeni \mathcal{H} .

Komentarze

1. Fakt, że operator \hat{A} jest obserwabłą oznacza, że (dla wartości własnych tworzących zbiór dyskretny)

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{A} = \hat{A}^\dagger, \text{ operator} \\ \text{hermitowski} \\ \hat{A} |u_n^{i_n}\rangle = a_n |u_n^{i_n}\rangle \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} a_n \in \mathbb{R}, \text{ degener. } g_n-\text{krotna} \\ \{|u_n^{i_n}\rangle\} - \text{baza ortonorm. w } \mathcal{H} \end{array} \right\} \quad (12.2)$$

Warto dodać, że wektory bazy spełniają także warunek zupełności

$$\sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |u_n^{i_n}\rangle \langle u_n^{i_n}| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (12.3)$$

2. Operatory kwantowo-mechaniczne posiadające odpowiedniki klasyczne (np. pęd, energia, moment pędu) można konstruować za pomocą zasad odpowiedniości (patrz (4.114)). Tak na przykład postąpiliśmy w rozdziale 7, konstruując kwantowo-mechaniczny hamiltonian dla oscylatora harmonicznego. Istnieją jednak takie wielkości fizyczne (np. spin cząstki), dla których trzeba szukać innych metod definiowania operatorów.
3. Ważną rolę odgrywają relacje komutacyjne. Mogą one służyć za punkt wyjścia do określenia działania operatorów w przestrzeni Hilberta i do konstrukcji obserwabli. Tak właśnie postąpiliśmy w rozdziale 10, gdzie z reguł komutacyjnych wyprowadziliśmy jawną postać operatorów położenia (10.13) i pędu (10.24). Operatory te zostały uprzednio zdefiniowane w (4.114) jako postulaty. Podobnie postąpimy w dalszych rozdziałach badając kwantowo-mechaniczną teorię momentu pędu.
4. Założymy ponownie, że obserwable mają odpowiedniki klasyczne. Ich komutatory można znaleźć mnożąc przez $i\hbar$ odpowiednie nawiasy Poissona dla wielkości klasycznych (patrz (4.119)). Tak uzyskany komutator służy za punkt wyjścia do konstrukcji jawniej postaci operatorów. Tą drogą poszliśmy w rozdziale 10 budując operator pędu w reprezentacji położeniowej (patrz (10.14) – (10.24)).

12.3 Postulat 3: wyniki pomiarów – wartości własne obserwabli

Postulat 3. Jedynym dopuszczalnym wynikiem pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} może być któraś z wartości własnych obserwabli (operatora hermitowskiego) \hat{A} .

Komentarze

1. Wynik pomiaru jest zawsze (mianowaną) liczbą rzeczywistą. Dlatego też \hat{A} musi być obserwabłą – operatorem hermitowskim. Metody konstrukcji obserwabli są po krótkie opisane w komentarzach do poprzedniego postulatu.
2. Postać obserwabli \hat{A} , a co za tym idzie, zbiór wartości własnych i stany własne są określone przez fizyczną naturę układu (jego strukturę). Dlatego też zbiór dopuszczalnych wyników pomiarowych nie zależy od stanu $|\psi\rangle$, w którym układ znajdował się tuż przed pomiarem. Znaczenie stanu $|\psi\rangle$ określa następny postulat.
3. Widmo (zbiór wartości własnych obserwabli \hat{A}) może być dyskretny, co oznacza, że rezultaty pomiaru są skwantowane. Postulat ten bywa więc nazywany zasadą kwantowania.

12.4 Postulat 4: prawdopodobieństwo wyników pomiarowych

Niech $|\psi\rangle$ oznacza unormowany wektor z przestrzeni \mathcal{H} opisujący stan pewnego układu fizycznego. Ponadto, niech \mathcal{A} oznacza pewną wielkość fizyczną, której odpowiada obserwabla \hat{A} . Postulat ten nosi znacznie bardziej "praktyczny" charakter. Nie dotyczy on dość abstrakcyjnego formalizmu mechaniki kwantowej. Mówiąc natomiast o wynikach pomiarów i eksperymentów.

12.4.1 Przypadek widma dyskretnego bez degeneracji

W tym przypadku $\{|\varphi_n\rangle\}$ stanowi zbiór wektorów własnych obserwabli \hat{A} odpowiadających wartościom własnym $\{a_n\}$, przy czym zachodzą relacje

$$\begin{aligned}
 \hat{A}|\varphi_n\rangle &= a_n|\varphi_n\rangle, & - \text{zagadnienie własne}, \\
 \langle\varphi_m|\varphi_n\rangle &= \delta_{mn}, & - \text{ortonormalność}, \\
 \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| &= \hat{\mathbf{1}}, & - \text{zupełność}.
 \end{aligned} \tag{12.4}$$

Postulat 4.A. Prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisany unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość własną a_n wynosi

$$P_n = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2. \quad (12.5)$$

bowiem wartościowej a_n odpowiada tylko jeden wektor własny $|\varphi_n\rangle$. Wielkość $\langle \varphi_n | \psi \rangle$ nazywamy amplitudą prawdopodobieństwa.

Komentarze

Przypadek widma dyskretnego bez degeneracji jest, niestety, dość rzadki. Dotyczy on na ogół dość prostych sytuacji modelowych. Wyjątkiem, wartym szczególnej uwagi jest jednowymiarowy oscylator harmoniczny.

12.4.2 Przypadek widma dyskretnego z degeneracją

Tutaj jednej wartościowej a_n obserwabli \hat{A} odpowiada g_n (stopień degeneracji wartościowej) różnych wektorów własnych

$$\begin{aligned} \hat{A} |\varphi_n^{i_n}\rangle &= a_n |\varphi_n^{i_n}\rangle, & - \text{zagadnienie własne, } i_n &= 1, 2, \dots, g_n. \\ \langle \varphi_m^{j_m} | \varphi_n^{i_n} \rangle &= \delta_{mn} \delta_{j_m, i_n}, & - \text{ortonormalność,} \\ \sum_n \sum_{i_n=1}^{g_n} |\varphi_n^{i_n}\rangle \langle \varphi_n^{i_n}| &= \hat{1} & - \text{zupełność,} \end{aligned} \quad (12.6)$$

Postulat 4.B. Prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisany unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość własną a_n wynosi

$$P_n = \sum_{i_n=1}^{g_n} \left| \langle \varphi_n^{i_n} | \psi \rangle \right|^2. \quad (12.7)$$

Prawdopodobieństwo jest sumą kwadratów modułów amplitud $\langle \varphi_n^{i_n} | \psi \rangle$.

Komentarze

1. W tym przypadku każda kombinacja liniowa stanów o tym samym numerze n , jakim jest oznaczona zmierzona wartość własna, jest wektorem własnym obserwabli \hat{A}

$$\hat{A} \left(\sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} |\varphi_n^{i_n}\rangle \right) = a_n \left(\sum_{i=1}^{g_n} C_n^{i_n} |\varphi_n^{i_n}\rangle \right), \quad (12.8)$$

(patrz także (4.56) i (11.10)).

2. Napotykamy tu na niejednoznaczność, bowiem każda kombinacja powyższego typu jest wektorem własnym obserwabli \hat{A} . Tym samym mamy trudności z konstrukcją jednoznacznego wektora stanu. Aby tę niejednoznaczność usunąć, trzeba zbudować ZZOK i posłużyć się metodami rachunkowymi opisanymi w rozdziale 11.

12.4.3 Przypadek widma ciągłego

Obserwabla \hat{A} ma wartości własne β należące do zbioru ciągłego, więc wektory własne $\{|\varphi_\beta\rangle\}$ są także numerowane indeksem ciągłym. Wówczas mamy

$$\begin{aligned} \hat{A}|\varphi_\beta\rangle &= \beta|\varphi_\beta\rangle, & - \text{zagadnienie własne,} \\ \langle\varphi_\alpha|\varphi_\beta\rangle &= \delta(\alpha - \beta), & - \text{ortonormalność uogólniona,} \\ \int d\beta |\varphi_\beta\rangle\langle\varphi_\beta| &= \hat{1}, & - \text{zupełność.} \end{aligned} \quad (12.9)$$

Postulat 4.C. Prawdopodobieństwo dP_β tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} , w układzie opisany unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, otrzymamy wartość z przedziału $(\beta, \beta + d\beta)$ wynosi

$$dP_\beta = |\langle\varphi_\beta|\psi\rangle|^2 d\beta, \quad (12.10)$$

a więc $|\langle\varphi_\beta|\psi\rangle|^2$ jest funkcją ciągłą, mającą sens gęstości prawdopodobieństwa.

12.4.4 Ogólne komentarze do postulatu 4

1. Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym wektorem stanu pewnego układu fizycznego. Wartość oczekiwana (średnia wartość z wielu pomiarów) wielkości fizycznej \mathcal{A} , której odpowiada obserwabla \hat{A} , wynosi

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (12.11)$$

Dla ilustracji rozważmy dalej przypadek bez degeneracji (12.4) i skorzystajmy z rozkładu jedynki

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ &= \sum_n \langle \psi | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \varphi_n \rangle a_n \langle \varphi_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n a_n |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2. \end{aligned} \quad (12.12)$$

2. Zestawiając prawe strony powyższych relacji i korzystając z dowolności stanu $|\psi\rangle$ możemy dokonać utożsamienia

$$\hat{A} = \sum_n a_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|, \quad (12.13)$$

co, z matematycznego punktu widzenia, stanowi tzw. rozkład spektralny operatora \hat{A} (tzn. rozkład na operatory rzutowe $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$). Analogiczne rozkłady spektralne możemy oczywiście wypisać dla przypadków widma zdegenerowanego i ciągłego. Posługując się koncepcją rozkładu spektralnego można połączyć postulaty 3 i 4 w jeden. Zaletą takiego podejścia jest zmniejszenie liczby postulatów, zaś wadą konieczność nieco rozbudowanej interpretacji. Dlatego pozostaniemy przy podanym sformułowaniu postulatów mechaniki kwantowej.

3. Z tego postulatu wynika probabilistyczna interpretacja funkcji falowej $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$. Położenie cząstki ma widmo ciągłe, zaś $|\vec{r}\rangle$ to wektor własny operatora położenia. Więc $\langle \vec{r} | \psi \rangle$ jest amplitudą gęstości prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru położenia cząstki otrzymamy wartość \vec{r} . Innymi słowy, jest to amplituda gęstości prawdopodobieństwa tego, że cząstka znajduje się w punkcie \vec{r} . Postulat 4 jest więc uogólnieniem stwierdzenia, że $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie \vec{r} .
4. Warunek normowania sprawia, że wektory różniące się o stały czynnik $|\psi_1\rangle = \alpha|\psi_2\rangle$ możemy utożsamić.
5. W szczególności, globalny czynnik fazowy jest bez znaczenia fizycznego. Różnica faz pomiędzy wektorami stanu może jednak mieć istotne znaczenie ze względu na możliwość interferencji amplitud.

12.5 Postulat 5: pomiar – redukcja wektora stanu

Niech wektory $|\varphi_n^{i_n}\rangle$ oznaczają wektory własne pewnej obserwabli (tak samo jak w relacjach (12.6)). Wektory te oczywiście tworzą bazę w odpowiedniej przestrzeni Hilberta. Założymy dalej, że układ fizyczny został przygotowany w stanie

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{g_n} \sum_{i_n=1}^{g_n} C_n^{i_n} |\varphi_n^{i_n}\rangle, \quad \sum_{n=1}^{g_n} \sum_{i_n=1}^{g_n} |C_n^{i_n}|^2 = 1, \quad (12.14)$$

przy czym $C_n^{i_n} = \langle \varphi_n^{i_n} | \psi \rangle$.

Postulat 5. Jeśli w układzie fizycznym przygotowanym w stanie $|\psi\rangle$ dokonaliśmy pomiaru wielkości fizycznej \mathcal{A} i otrzymaliśmy wartość własną a_k , to natychmiast po pomiarze następuje tzw. redukcja wektora stanu do

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} |\psi_{\text{red}}\rangle = \sum_{i_k=1}^{g_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle \frac{\langle \varphi_k^{i_k} | \psi \rangle}{\sqrt{\sum_{s_k=1}^{g_k} |\langle \varphi_k^{s_k} | \psi \rangle|^2}} \quad (12.15)$$

gdzie wektory $|\varphi_k^{i_k}\rangle$ rozpinają podprzestrzeń \mathcal{H}_k stanów własnych obserwabli \hat{A} odpowiadającą zdeterminowanej wartościowej a_k .

Komentarze

1. Warto zwrócić uwagę, że w liczniku mamy indeks sumowania $i_k = 1, 2, \dots, g_k$, co odpowiada g_k -krotnej degeneracji wartości własnej a_k . Natomiast w mianowniku mamy wskaźnik s_k , który przebiega ten sam zakres wartości, ale jest całkiem niezależny.
2. Stan zredukowany $|\psi_{red}\rangle$ jest poprawnie unormowany. Istotnie

$$\langle \psi_{red} | \psi_{red} \rangle = \sum_{j_k=1}^{g_k} \frac{\langle \psi | \varphi_k^{j_k} \rangle}{\sqrt{S}} \langle \varphi_k^{j_k} | \sum_{i_k=1}^{g_k} |\varphi_k^{i_k} \rangle \frac{\langle \varphi_k^{i_k} | \psi \rangle}{\sqrt{S}} \quad (12.16)$$

gdzie S oznacza sumę w mianowniku (12.15). Dalej mamy

$$\langle \psi_{red} | \psi_{red} \rangle = \sum_{j_k=1}^{g_k} \sum_{i_k=1}^{g_k} \frac{1}{S} \langle \psi | \varphi_k^{j_k} \rangle \langle \varphi_k^{j_k} | \varphi_k^{i_k} \rangle \langle \varphi_k^{i_k} | \psi \rangle. \quad (12.17)$$

Ze względu na ortonormalność (12.6) mamy $\langle \varphi_k^{j_k} | \varphi_k^{i_k} \rangle = \delta_{j_k, i_k}$, suma staje się jednakokrotna. W liczniku odtwarza się suma S i w rezultacie $\langle \psi_{red} | \psi_{red} \rangle = 1$, tak jak to być powinno.

3. Jeśli zmierzona wartość własna jest niezdegenerowana to $i_k \equiv 1$, więc indeks ten staje się zbyteczny. Wówczas z postulatu (12.15) mamy

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} |\psi_{red}\rangle = |\varphi_k\rangle \frac{\langle \varphi_k | \psi \rangle}{\sqrt{|\langle \varphi_k | \psi \rangle|^2}}. \quad (12.18)$$

Licznik i mianownik różnią się co najwyżej czynnikiem fazowym (bowiem $\langle \varphi_k | \psi \rangle = e^{i\alpha} |\langle \varphi_k | \psi \rangle|$, zatem $|\psi_{red}\rangle = e^{i\alpha} |\varphi_k\rangle$, zaś faza globalna jest nieistotna fizycznie (można ją opuścić). A zatem w przypadku bez degeneracji możemy napisać

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } a_k} |\psi_{red}\rangle = |\varphi_k\rangle. \quad (12.19)$$

4. Postulat redukcji stanu można sformułować inaczej. W wyniku pomiaru stan $|\psi\rangle$ zostaje rzutowany na podprzestrzeń \mathcal{H}_k odpowiadającą zmierzonej wartości własnej. Stwierdzenie to wynika stąd, że część prawej strony relacji (12.15) możemy interpretować jako operator

$$\mathsf{P}_k = \sum_{i_k=1}^{g_k} \frac{|\varphi_k^{i_k}\rangle \langle \varphi_k^{i_k}|}{\sqrt{\sum_{s_k=1}^{g_k} |\langle \varphi_k^{s_k} | \psi \rangle|^2}}, \quad (12.20)$$

działający na stan $|\psi\rangle$. Jasne jest, że operator ten jest uogólnieniem operatora rzutowego (8.23), i jako kombinacja liniowa jest także operatorem rzutowania (tyle, że nie na określony wektor, ale na całą podprzestrzeń).

5. Jeśli stan układu przed pomiarem był jednym ze stanów własnych obserwabli \hat{A} , to pomiar wielkości fizycznej \mathcal{A} da wartość a_k z prawdopodobieństwem równym 1, a stan układu po pomiarze będzie nadal stanem własnym odpowiadającym tej samej wartości własnej.
6. Postulat o redukcji stanu kwantowo-mechanicznego wydaje się być najbardziej tajemniczy i najmniej zrozumiałym spośród całej szóstki postulatów. Do dziś budzi kontrowersje interpretacyjne. Tu jednak odsyłamy do literatury (np. [14]).

12.6 Postulat 6: ewolucja w czasie – równanie Schrödingera

Postulat 6. Stan $|\psi(t)\rangle$ układu fizycznego ewoluje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (12.21)$$

gdzie hamiltonian $\hat{H}(t)$ jest obserwalą (zwaną hamiltonianem) odpowiadającą całkowitej energii układu. Hamiltonian może (ale nie musi) być funkcją czasu.

Uwagi

1. Postulat ten jest jedynym postulatem dynamicznym. Określa on dynamikę wektora stanu, to jest sposób w jaki $|\psi(t)\rangle$ zmienia się w czasie.
2. Jest to równanie pierwszego rzędu względem czasu, więc do jego pełnego rozwiązania konieczne jest określenie stanu początkowego dla pewnej chwili t_0 .
3. Równanie Schrödingera jest w pełni deterministyczne. Ewolucja wektora stanu (lub funkcji falowej w reprezentacji położeniowej) jest wyznaczona jednoznacznie. Probabilistyczna interpretacja mechaniki kwantowej wynika z pozostałych postulatów.
4. Głównym sposobem konstrukcji hamiltonianu jest zasada odpowiedniości. Jeżeli punktem wyjścia jest nierelatywistyczna fizyka klasyczna, wówczas dostajemy nirelatywistyczną mechanikę kwantową, w której całkowita energia cząstki musi być znacznie mniejsza niż jej energia spoczynkowa.
5. Znaczenie równania Schrödingera jest nie do przecenienia. Zasadnicza część niniejszego wykładu jest poświęcona badaniu rozwiązań tego równania i jego różnorodnych konsekwencji.

* * * * *

Rozdział 13

Kwantowa teoria momentu pędu

UWAGA : Począwszy od tego rozdziału będziemy na ogół pomijać "daszki" nad operatorami. Matematyczny sens wielkości pojawiających się w równaniach powinien wynikać z kontekstu.

13.1 Orbitalny moment pędu – wstęp

Kwantowo-mechaniczna teoria momentu pędu może być wprowadzana na różne sposoby. W drugiej części tego wykładu¹ omówimy związek pomiędzy zwykłymi obrotami w przestrzeni \mathbb{R}^3 – przestrzeni położeń, a odpowiednimi transformacjami w przestrzeni \mathcal{H} stanów układu fizycznego, czyli w przestrzeni Hilberta. Pokażemy tam, że operator momentu pędu jest generatorem transformacji w przestrzeni Hilberta, a także wyprowadzimy jego postać wynikającą z własności obrotów geometrycznych. Tutaj jednak wybieramy prostą i intuicyjną drogę, wynikającą z dobrze znanych zasad fizyki klasycznej².

13.1.1 Podstawowe definicje

Klasyczny moment pędu cząstki jest zdefiniowany jako iloczyn wektorowy $\vec{L}_{kl} = \vec{r}_{kl} \times \vec{p}_{kl}$. W myśl zasady odpowiedniości (4.114) kwantowo-mechaniczny operator momentu pędu konstruujemy zastępując wielkości klasyczne operatorami. Odpowiedni operator ma więc postać

$$\vec{L} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \nabla. \quad (13.1)$$

Operator ten, z przyczyn które wskażemy nieco dalej, nazwiemy orbitalnym momentem pędu. Z definicji tej, w oczywisty sposób, wynikają wyrażenia dla poszczególnych składowych operatora orbitalnego momentu pędu

$$L_1 \equiv L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (13.2a)$$

¹Patrz *Mechanika kwantowa – wybrane zagadnienia*.

²Pewne dodatkowe informacje można także znaleźć w *Uzupełnieniach*.

$$L_2 \equiv L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (13.2b)$$

$$L_3 \equiv L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (13.2c)$$

Po raz kolejny przypomnijmy, że składowe operatorów położenia i pędu spełniają kanoniczne relacje komutacyjne, patrz ostatnia w (4.121), tj.

$$[x_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}, \quad j, k = 1, 2, 3. \quad (13.3)$$

Zwróćmy uwagę, że składowe orbitalnego operatora momentu pędu (13.2) są utworzone przez różne składowe operatorów położenia i pędu, które komutują ze sobą. Dlatego niepotrzebna jest tu procedura symetryzacyjna (4.113), o której wspominaliśmy przy omawianiu zasady odpowiedniości.

Wygodnie jest zapisać definicję składowych operatora orbitalnego momentu pędu za pomocą standardowych reguł obliczania iloczynu wektorowego

$$L_m = \varepsilon_{mnq} x_n p_q, \quad (13.4)$$

gdzie zawsze obowiązuje konwencja sumacyjna (sumujemy po powtarzających się wskaźnikach od 1 do 3), zaś ε_{mnq} jest całkowicie antysymetrycznym tensorem III-ego rzędu (tzw. tensorem Levi-Civity). Przypomnijmy też kwestie wymiaru. Bez trudu sprawdzamy, że

$$[\vec{L}] = [\vec{r} \times \vec{p}] = m \cdot \frac{kg \cdot m}{s} = \frac{kg \cdot m^2}{s^2} \cdot s = J \cdot s = [\hbar], \quad (13.5)$$

czyli orbitalny moment pędu ma ten sam wymiar co stała Plancka.

Jak wiemy, kwantowo-mechaniczne operatory na ogół są nieprzemienne, zaś relacje komutacyjne odgrywają zasadniczą rolę. Dlatego badanie orbitalnego momentu pędu rozpoczniemy od znalezienia różnych relacji komutacyjnych przydatnych w dalszych rozważaniach.

13.1.2 Relacje komutacyjne

Wprowadzone definicje wystarczą do zbadania podstawowych relacji komutacyjnych, które ujmiemy jako kolejne lematy.

Lemat 13.1 *Składowe operatorów orbitalnego momentu pędu L_m , położenia x_n i pędu p_q , spełniają następujące reguły komutacyjne*

$$[L_m, x_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} x_q, \quad (13.6a)$$

$$[L_m, p_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} p_q, \quad (13.6b)$$

$$[L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} L_q. \quad (13.6c)$$

Dowód. Zauważmy, że stała Plancka \hbar pojawia się po prawych stronach relacji (13.6) ze względów "wymiarowych". Np. pierwszy komutator ma wymiar $[x] \cdot [L] = m \cdot [\hbar]$, co wynika z (13.5). Oczywiście prawa strona w (13.6a) ma dokładnie ten sam wymiar. Komentarz ten dotyczy wszystkich trzech komutatorów, a także następnych stwierdzeń. Przechodzimy teraz do dowodu pierwszej z relacji. Wprost z definicji (13.4) mamy

$$\begin{aligned} [L_m, x_n] &= [\varepsilon_{mjk} x_j p_k, x_n] = \varepsilon_{mjk} \{ x_j [p_k, x_n] + [x_j, x_n] p_k \} \\ &= \varepsilon_{mjk} \{ x_j (-i\hbar) \delta_{kn} + 0 \} = -i\hbar \varepsilon_{mjn} x_j = i\hbar \varepsilon_{mnj} x_j. \end{aligned} \quad (13.7)$$

co kończy dowód pierwszej z relacji. Dowód drugiej przebiega całkiem analogicznie, więc go ominiemy. Dowód trzeciej relacji niestety jest nieco dłuższy

$$\begin{aligned} [L_m, L_n] &= [L_m, \varepsilon_{nqs} x_q p_s] = \varepsilon_{nqs} \{ x_q [L_m, p_s] + [L_m, x_q] p_s \} \\ &= \varepsilon_{nqs} (i\hbar \varepsilon_{msb} x_q p_b + i\hbar \varepsilon_{mqb} x_b p_s) \\ &= i\hbar (-\varepsilon_{snq} \varepsilon_{smb} x_q p_b + \varepsilon_{qns} \varepsilon_{qmb} x_b p_s), \end{aligned} \quad (13.8)$$

gdzie przechodząc do drugiej linii skorzystaliśmy z już udowodnionych relacji (13.6a) i (13.6b). Ponieważ zachodzi związek

$$\varepsilon_{abc} \varepsilon_{ade} = \delta_{bd} \delta_{ce} - \delta_{be} \delta_{cd}, \quad (13.9)$$

więc dalej otrzymujemy

$$\begin{aligned} [L_m, L_n] &= -i\hbar (\delta_{nm} \delta_{qb} - \delta_{nb} \delta_{qm}) x_q p_b + i\hbar (\delta_{nm} \delta_{sb} - \delta_{nb} \delta_{sm}) x_b p_s \\ &= -i\hbar (\delta_{nm} x_q p_q - x_m p_n) + i\hbar (\delta_{nm} x_s p_s - x_n p_m). \end{aligned} \quad (13.10)$$

Pierwszy i trzeci składnik są takie same – znoszą się. Idąc dalej mamy

$$\begin{aligned} [L_m, L_n] &= i\hbar (x_m p_n - x_n p_m) = i\hbar (\delta_{am} \delta_{bn} x_a p_b - \delta_{an} \delta_{mb} x_a p_b) \\ &= i\hbar (\delta_{ma} \delta_{nb} - \delta_{na} \delta_{mb}) x_a p_b \end{aligned} \quad (13.11)$$

Korzystamy ponownie z (13.9) i dostajemy

$$[L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{qmn} \varepsilon_{qab} x_a p_b = i\hbar \varepsilon_{qmn} L_q, \quad (13.12)$$

co kończy dowód trzeciej relacji komutacyjnej. ■

Uzyskane relacje komutacyjne dotyczą operatora orbitalnego momentu pędu, mimo to jednak grają pierwszorzędną rolę w dalszych rozważaniach. Dokonamy bowiem ważnego uogólnienia. Podkreślaliśmy już wielokrotnie znaczenie reguł komutacyjnych. Analogia klasyczna pozwoliła nam otrzymać formuły (13.6), z których najistotniejszą (w aktualnym kontekście) jest ostatnia z nich. Pozwala ona na daleko idące uogólnienia, które szczegółowo przedyskutujemy.

13.2 Ogólny operator momentu pędu

13.2.1 Definicje i uwagi wstępne

Zdefiniowany powyżej operator \vec{L} jest tzw. orbitalnym momentem pędu pojedynczej cząstki (nazwa ta wynika z analogii klasycznej). Układy fizyczne mogą jednak składać się z więcej niż tylko jednej cząstki. Może być wtedy potrzebny całkowity moment pędu układu. Co więcej (jak to omówimy później) cząstki mogą mieć spin, tzw. wewnętrzny moment pędu, całkowicie niezależny od stanu jej ruchu (a więc niezależny od \vec{L}). Widać więc, że pojęcie momentu pędu jest ogólniejsze, nie jest ograniczone do orbitalnego momentu pędu pojedynczej cząstki. Dlatego też uogólnimy nasze rozważania wprowadzając operator \vec{J} składający się z trzech składowych (operatorowych) $\vec{J} = (J_1, J_2, J_3)$. Na te trzy operatory te narzucamy dwa warunki. Po pierwsze żądamy aby były to obserwable – operatory hermitowskie, których wektory własne rozpinają przestrzeń stanów. Po drugie, żądamy aby spełniały one relacje komutacyjne, formalnie identyczne z relacjami komutacyjnymi dla składowych operatora orbitalnego momentu pędu, a mianowicie, żądamy aby zachodziły relacje

$$[J_m, J_n] = i\hbar \varepsilon_{mnq} J_q, \quad m, n, q = 1, 2, 3. \quad (13.13)$$

Operatory J_k nazwiemy operatorami (składowymi) momentu pędu (ale już bez jakiegokolwiek przymiotnika). Co więcej, przypisujemy im właściwy wymiar $[J_k] = [\hbar]$, zgodnie z (13.5). Oczywiście pociąga to za sobą obecność \hbar po prawej stronie relacji (13.13). Fakt, że składowe momentu pędu nie komutują ze sobą oznacza (w świetle zasady nieoznaczoności), że nie jest możliwy jednoczesny pomiar trzech składowych operatora \vec{J} .

Podkreślmy, że w prowadzonych tu rozważaniach relacja komutacyjna (13.13) jest w gruncie rzeczy postulatem³. Nie wynika ona z jakichś definicji, lecz jest z góry narzuconym warunkiem (wynikającym z analogii do orbitalnego momentu pędu). Mimo to jednak, przyjmiemy ją i przebadamy jej najważniejsze konsekwencje, tj. wynikające z niej inne reguły komutacyjne, a także inne własności operatorów ogólnego momentu pędu.

Wprowadzimy teraz tzw. operator całkowitego momentu pędu zdefiniowany jako

$$\vec{J}^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2, \quad (13.14)$$

oraz dwa operatory pomocnicze

$$J_{\pm} = J_1 \pm i J_2, \quad \hat{J}_+^\dagger = J_-.. \quad (13.15)$$

Operatory J_{\pm} nie są hermitowskie, lecz są swoimi wzajemnymi sprzężeniami. J_+ bywa nazywany operatorem podnoszącym, zaś J_- obniżającym. Pochodzenie tej terminologii wyjaśni się w trakcie naszej dyskusji.

³Badając (patrz *Mechanika kwantowa – wybrane zagadnienia*) związki operatora momentu pędu z obrotami w \mathbb{R}^3 i indukowanymi transformacjami w przestrzeni Hilberta stwierdzimy, że w konsekwencji otrzymamy właśnie takie relacje komutacyjne.

13.2.2 Relacje komutacyjne

Lemat 13.2 Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 i składowa J_k spełniają relacje komutacyjne

$$[\vec{J}^2, J_k] = 0, \quad \text{dla } k = 1, 2, 3. \quad (13.16)$$

Dowód. Stosując regułę sumacyjną, z relacji (13.13) otrzymujemy

$$\begin{aligned} [\vec{J}^2, J_k] &= [J_n J_n, J_k] = J_n [J_n, J_k] + [J_n, J_k] J_n \\ &= i\hbar \varepsilon_{nkp} J_n J_p + i\hbar \varepsilon_{nkp} J_p J_n. \end{aligned} \quad (13.17)$$

W drugim składniku zamieniamy nazwy wskaźników $p \leftrightarrow n$

$$\begin{aligned} [\vec{J}^2, J_k] &= i\hbar \varepsilon_{nkp} J_n J_p + i\hbar \varepsilon_{pkn} J_n J_p = i\hbar (\varepsilon_{nkp} + \varepsilon_{pkn}) J_n J_p \\ &= i\hbar (-\varepsilon_{knp} + \varepsilon_{knp}) J_n J_p = 0. \end{aligned} \quad (13.18)$$

co należało wykazać. ■

Naturalnym wnioskiem z powyższego lematu jest stwierdzenie, że możliwy jest jednoczesny pomiar całkowitego momentu pędu i jednej (dowolnie wybranej) składowej. Za zwyczaj wybieramy (z przyczyn historycznych) składową J_3 jako współmierzalną z \vec{J}^2 .

Lemat 13.3 Składowa operatora momentu pędu J_3 i operatory J_{\pm} spełniają relacje

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}. \quad (13.19)$$

Dowód. Przeprowadzamy bezpośredni rachunek, w którym korzystamy z kanonicznej relacji (13.13). Z własności tensora ε_{abc} otrzymujemy

$$\begin{aligned} [J_3, J_{\pm}] &= [J_3, J_1 \pm iJ_2] = i\hbar \varepsilon_{31k} J_k \pm i^2 \hbar \varepsilon_{32k} J_k \\ &= i\hbar \varepsilon_{312} J_2 \mp \hbar \varepsilon_{321} J_1 = i\hbar J_2 \pm \hbar J_1 \\ &= \pm \hbar (J_1 \pm iJ_2) = \pm \hbar J_{\pm}, \end{aligned} \quad (13.20)$$

co było do wykazania. ■

Lemat 13.4 Operatory J_+ oraz J_- spełniają relacje komutacyjne

$$[J_+, J_-] = 2\hbar J_3. \quad (13.21)$$

Dowód. Ponownie wykonujemy bezpośredni obliczenia i dostajemy

$$\begin{aligned} [J_+, J_-] &= [J_1 + iJ_2, J_1 - iJ_2] = -i [J_1, J_2] + i [J_2, J_1] \\ &= 2i [J_2, J_1] = 2i^2 \hbar \varepsilon_{21p} J_p = -2 \hbar \varepsilon_{213} J_3 = 2 \hbar J_3, \end{aligned} \quad (13.22)$$

co było do wykazania. ■

Lemat 13.5 *Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 i operatory J_{\pm} spełniają relację*

$$[\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0. \quad (13.23)$$

Dowód. Z lematu (13.16) wynika, że

$$[\vec{J}^2, J_{\pm}] = [\vec{J}^2, J_1 \pm iJ_2] = [\vec{J}^2, J_1] \pm i[\vec{J}^2, J_2] = 0, \quad (13.24)$$

co na mocy (13.16) kończy dowód. ■

Lemat 13.6 *Operator całkowitego momentu pędu \vec{J}^2 można wyrazić w postaci*

$$\vec{J}^2 = \frac{1}{2}(J_+J_- + J_-J_+) + J_3^2. \quad (13.25)$$

Dowód. Bezpośrednio sprawdzamy (pamiętając, że składowe J_k nie komutują)

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 &= \frac{1}{2}((J_1 + iJ_2)(J_1 - iJ_2) + (J_1 - iJ_2)(J_1 + iJ_2)) + J_3^2 \\ &= \frac{1}{2}(J_1^2 - iJ_1J_2 + iJ_2J_1 + J_2^2 + J_1^2 + iJ_1J_2 - iJ_2J_1 + J_2^2) + J_3^2 \\ &= \frac{1}{2}(2J_1^2 + 2J_2^2) + J_3^2 \end{aligned} \quad (13.26)$$

co, na mocy definicji (13.14) oczywiście kończy dowód. ■

Lemat 13.7 *Dla operatorów J_{\pm} zachodzi następująca relacja*

$$J_{\mp}J_{\pm} = \vec{J}^2 - J_3(J_3 \pm \hbar). \quad (13.27)$$

Dowód. Bezpośrednio sprawdzamy (składowe J_k nie komutują)

$$\begin{aligned} J_{\mp}J_{\pm} &= (J_1 \mp iJ_2)(J_1 \pm iJ_2) = J_1^2 \pm iJ_1J_2 \mp iJ_2J_1 - i^2J_2^2 \\ &= J_1^2 + J_2^2 \pm i(J_1J_2 - J_2J_1) = \vec{J}^2 - J_3^2 \pm i^2\hbar\varepsilon_{12p}J_p \\ &= \vec{J}^2 - J_3^2 \mp \hbar\varepsilon_{123}J_3 = \vec{J}^2 - J_3(J_3 \pm \hbar). \end{aligned} \quad (13.28)$$

co należało pokazać. ■

Warto w tym miejscu stwierdzić, że wszystkie powyższe rezultaty są konsekwencją jednego jedynego założenia, a mianowicie relacji komutacyjnej (13.13) wynikłej z uogólnienia odpowiedniej reguły dla orbitalnego momentu pędu. Przypomnijmy także, że reguły komutacyjne pozwoliły nam zbudować wektory własne i obliczyć wartości własne. Tak było, na przykład, dla operatorów anihilacji i kreacji. Chcemy teraz przeprowadzić analogiczne rozumowanie dla ogólnego momentu pędu.

13.3 Wartości własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$

13.3.1 Wprowadzenie

Operatory \vec{J}^2 i J_3 komutują, a więc z jednej strony są jednocześnie mierzalne (co wynika z zasady nieoznaczoności), zaś z drugiej strony mają wspólny zbiór wektorów własnych (patrz rozdział 11). Wektor własny operatorów \vec{J}^2 i J_3 oznaczymy przez $|jm\rangle$ i napiszemy odpowiednie zagadnienia własne

$$\vec{J}^2 |jm\rangle = \hbar^2 \lambda_j |jm\rangle, \quad (13.29a)$$

$$J_3 |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle, \quad (13.29b)$$

Rozważane operatory są z założenia hermitowskie, więc liczby $\lambda_j, m \in \mathbb{R}$ są bezwymiarowe, bowiem poprawny wymiar zapewnia stała Plancka. Liczby λ_j, m będziemy nazywać wartościami własnymi operatorów \vec{J}^2 i J_3 , odpowiednio. Może się tak zdarzyć, że operatorы \vec{J}^2 i J_3 nie wystarczają do utworzenia zupełnego zbioru obserwabli komutujących. Wówczas może istnieć kilka stanów spełniających powyższe zagadnienie własne. Wtedy będą się one różnić dodatkowym indeksem numerującym stany własne jakiejś trzeciej obserwabli, którą trzeba dołączyć, aby zbudować ZZOK. Na razie pominiemy ten ewentualny trzeci indeks, a do dyskusji tego problemu wróćmy gdzie indziej⁴. Stany $|jm\rangle$ i $|j'm'\rangle$ odpowiadają różnym wartościom własnym operatorów hermitowskich, są więc ortogonalne. Można je unormować, więc przyjmiemy

$$\langle jm|j'm'\rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (13.30)$$

Oczywiście z (13.29) wynikają wartości oczekiwane

$$\langle jm|\vec{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 \lambda_j, \quad (13.31a)$$

$$\langle jm|J_3|jm\rangle = \hbar m. \quad (13.31b)$$

Po wprowadzeniu podstawowych określeń przechodzimy do poszukiwania konkretnych wartości liczb kwantowych λ_j i m . Operator \vec{J} jest hermitowski, wobec tego operator \vec{J}^2 jest dodatnio określony, co oznacza że

$$\hbar^2 \lambda_j = \langle jm|\vec{J}^2|jm\rangle = \|\vec{J}|jm\rangle\|^2 \geq 0, \quad \Rightarrow \quad \lambda_j \geq 0, \quad (13.32)$$

czyli jego wartości własne są nieujemne. Zauważmy, że zawsze znajdziemy taką liczbę nieujemną $j \in \mathbb{R}_+$, aby napisać

$$\lambda_j = j(j+1), \quad j \geq 0, \quad \text{oraz} \quad \vec{J}^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle. \quad (13.33)$$

Wprowadzenie liczby j na tym etapie rozważań jest możliwe, choć na razie niekonieczne. Później wyniknie nam ona w sposób naturalny.

⁴Odpowiednia dyskusja problemu znajduje się w *Uzupełnieniach*.

13.3.2 Wartość własna m jest ograniczona

Wartość oczekiwana kwadratu k -tej składowej operatora momentu pędu jest nieujemna, bowiem analogicznie jak w (13.32) mamy

$$\langle jm | J_k^2 | jm \rangle = \| J_k | jm \rangle \|^2 \geq 0. \quad (13.34)$$

Suma dwóch liczb nieujemnych też jest nieujemna, otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} 0 &\leq \langle jm | J_1^2 | jm \rangle + \langle jm | J_2^2 | jm \rangle = \langle jm | (J_1^2 + J_2^2) | jm \rangle \\ &= \langle jm | (\vec{J}^2 - J_3^2) | jm \rangle = \hbar^2 (\lambda_j - m^2). \end{aligned} \quad (13.35)$$

Wnioskujemy stąd, że po pierwsze stan $|jm\rangle$ jest stanem własnym operatora $(J_1^2 + J_2^2)$ (odpowiadającym wartości własnej $\hbar^2(\lambda_j - m^2)$), a po drugie że

$$\lambda_j - m^2 \geq 0. \quad (13.36)$$

To zaś oznacza, że (dla danego λ_j) liczba kwantowa m jest ograniczona $m^2 \leq \lambda_j$. Wobec tego, stwierdzamy, że dla określonego λ_j

$$m_{min} \leq m \leq m_{max}. \quad (13.37)$$

Zauważmy, że wartości m mogą być ujemne, ale ograniczone z dołu przez m_{min} .

13.3.3 Własności $J_{\pm}|jm\rangle$

W celu dalszego badania wartości własnych λ_j i m rozważymy działanie operatora podnoszącego J_+ i obniżającego J_- na stany $|jm\rangle$. Ponieważ operatory J_{\pm} komutują z \vec{J}^2 (por. (13.23)), więc

$$\vec{J}^2 (J_{\pm} | jm \rangle) = \vec{J}^2 J_{\pm} | jm \rangle = J_{\pm} \vec{J}^2 | jm \rangle = \hbar^2 \lambda_j J_{\pm} | jm \rangle. \quad (13.38)$$

Wektor $J_{\pm} | jm \rangle$ jest więc stanem własnym operatora \vec{J}^2 z wartością własną λ_j . Innymi słowy stany $|jm\rangle$ oraz $J_{\pm} | jm \rangle$ odpowiadają tej samej liczbie kwantowej λ_j (lub j). Ponadto z relacji komutacyjnej (13.19) wynika, że

$$\begin{aligned} J_3 J_{\pm} | jm \rangle &= (J_{\pm} J_3 \pm \hbar J_{\pm}) | jm \rangle \\ &= J_{\pm} (\hbar m \pm \hbar) | jm \rangle = \hbar(m \pm 1) J_{\pm} | jm \rangle. \end{aligned} \quad (13.39)$$

Oznacza to, że wektor $J_{\pm} | jm \rangle$ jest stanem własnym operatora J_3 odpowiadającym wartości własnej $(m \pm 1)$. Zgodnie z określeniami (13.29) własności te posiada także stan $|j, m \pm 1\rangle$. Wnioskujemy, że musi zachodzić proporcjonalność

$$J_{\pm} | jm \rangle = C_{\pm} | j, m \pm 1 \rangle, \quad (13.40)$$

gdzie C_{\pm} to stałe, które trzeba oczywiście wyznaczyć. Własność podnoszenia lub obniżania liczby kwantowej m uzasadnia nazwy operatorów J_{\pm} .

Lemat 13.8 Operatory J_{\pm} działając na stan $|jm\rangle$ dają

$$J_+|jm\rangle = \hbar \sqrt{\lambda_j - m(m+1)} |j, m+1\rangle, \quad (13.41a)$$

$$J_-|jm\rangle = \hbar \sqrt{\lambda_j - m(m-1)} |j, m-1\rangle, \quad (13.41b)$$

co oczywiście precyzuje postać współczynników C_{\pm} .

Dowód. Z relacji (13.40) wynika, że $C_{\pm}^* \langle jm \pm 1 | = (J_{\pm} | jm \rangle)^\dagger = \langle jm | J_{\mp}$. Tworzymy iloczyny skalarne, bierzemy pod uwagę unormowanie stanów $|j, m \pm 1\rangle$ i otrzymujemy

$$|C_{\pm}|^2 = \langle jm | J_{\mp} J_{\pm} | jm \rangle \quad (13.42)$$

Na mocy relacji (13.27) otrzymujemy dalej

$$\begin{aligned} |C_{\pm}|^2 &= \langle jm | [\vec{J}^2 - J_3(J_3 \pm \hbar)] | jm \rangle \\ &= [\hbar^2 \lambda_j - m \hbar(m \hbar \pm \hbar)] \langle jm | jm \rangle \\ &= \hbar^2 [\lambda_j - m(m \pm 1)]. \end{aligned} \quad (13.43)$$

Wybieramy fazę równą zero, i z dwóch powyższych równości otrzymujemy współczynniki C_{\pm} , stąd teza. ■

13.3.4 Wartości własne \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$

Stwierdziliśmy uprzednio, że wartość własna m jest ograniczona, patrz (13.37). Wiemy także, że operator J_+ podnosi liczbę kwantową m o 1. Ponieważ m nie może przekroczyć m_{max} , więc musi zachodzić relacja

$$J_+ |j, m_{max}\rangle = 0. \quad (13.44)$$

Analogicznie, operator J_- obniża liczbę kwantową m o 1, lecz m nie może spaść poniżej m_{min} , więc musi też być

$$J_- |j, m_{min}\rangle = 0. \quad (13.45)$$

Podziałajmy operatorem J_- na obie strony relacji (13.44) i skorzystajmy z (13.27) biorąc pod uwagę, że stan $|j, m_{max}\rangle$ jest stanem własnym operatorów \vec{J}^2 i J_3 . Otrzymujemy

$$\begin{aligned} 0 &= J_- J_+ |j, m_{max}\rangle = [\vec{J}^2 - J_3(J_3 + \hbar)] |j, m_{max}\rangle \\ &= \hbar^2 [\lambda_j - m_{max}(m_{max} + 1)] |j, m_{max}\rangle \end{aligned} \quad (13.46)$$

W podobny sposób działamy operatorem J_+ na obie strony (13.45) i mamy teraz

$$\begin{aligned} 0 &= J_+ J_- |j, m_{min}\rangle = [\vec{J}^2 - J_3(J_3 - \hbar)] |j, m_{min}\rangle \\ &= \hbar^2 [\lambda_j - m_{min}(m_{min} - 1)] |j, m_{min}\rangle \end{aligned} \quad (13.47)$$

Z uzyskanych wyrażeń wynika więc układ równań

$$\begin{cases} \lambda_j - m_{max} (m_{max} + 1) = 0 \\ \lambda_j - m_{min} (m_{min} - 1) = 0. \end{cases} \quad (13.48)$$

Z równań tych eliminujemy λ_j , i w kolejnych krokach otrzymujemy

$$\begin{aligned} m_{max} (m_{max} + 1) &= m_{min} (m_{min} - 1), \\ (m_{max} + m_{min})(m_{max} - m_{min} + 1) &= 0, \end{aligned} \quad (13.49)$$

co wynika z elementarnych przekształceń algebraicznych. Ponieważ $m_{max} \geq m_{min}$ więc powyższe równanie może być spełnione tylko wtedy, gdy zeruje się pierwszy czynnik. Wnioskujemy, że

$$m_{max} = -m_{min}. \quad (13.50)$$

Stan $|j, m_{min}\rangle$ ma najmniejszą możliwą liczbę kwantową $m = m_{min}$. Z relacji (13.41a) wnioskujemy dalej, że działając na ten stan operatorem J_+ otrzymamy nowy stan z liczbą kwantową m podniesioną o jeden, tzn., $m = m_{min} + 1$. Stosując sukcesywnie operator J_+ zwiększymy liczbę m , aż wreszcie trafimy na m_{max} . Dalsze stosowanie J_+ (zgodnie z (13.44) produkuje zera. A więc m_{min} i m_{max} muszą różnić się o liczbę całkowitą (o tyle, ile razy stosowaliśmy operator J_+)

$$m_{max} - m_{min} = 2j, \quad (13.51)$$

gdzie j jest nieujemną liczbą całkowitą (wtedy liczba $2j$ jest parzysta) lub połówkową ($2j$ liczba nieparzysta). Ze względu na równania (13.50) i (13.51) mamy

$$m_{max} = j \quad \text{oraz} \quad m_{min} = -j. \quad (13.52)$$

Stwierdzamy więc, że dopuszczalne wartości liczby kwantowej m to

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, \dots, j-2, j-1, j. \quad (13.53)$$

Natomiast na mocy pierwszego z równań (13.48) otrzymujemy

$$\lambda_j = j(j+1), \quad (13.54)$$

przy czym wiemy, że j jest liczbą nieujemną całkowitą lub połówkową. Liczba ta, wprowadzona w (13.33), wynikła teraz w sposób naturalny z całego formalizmu, a ponadto został sprecyzowany jej charakter.

13.3.5 Podsumowanie

Operatory \vec{J}^2 i J_3 komutują, mają więc wspólny zbiór (ortonormalnych) wektorów własnych $\{|j m\rangle\}$, spełniających równania

$$\vec{J}^2 |j m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j m\rangle, \quad (13.55a)$$

$$J_3 |j m\rangle = \hbar m |j m\rangle, \quad (13.55b)$$

gdzie liczba kwantowa m może przyjmować $(2j+1)$ różnych wartości

$$m = -j, -j+1, -j+2, \dots, \dots, j-2, j-1, j. \quad (13.56)$$

Liczba kwantowa j jest nieujemna całkowita albo połówkowa

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots, \dots, \quad (13.57)$$

Z własności operatorów J_{\pm} wynika, że liczba kwantowa m zmienia się krokami o wielkości jednostkowej. Wobec tego

- jeśli j – połówkowa, to m też połówkowa;
- jeśli j – całkowita, to m też całkowita.

Widzimy więc, że zbiory wartości własnych $\{j, m\}$ rozpadają się na dwie klasy, liczb całkowitych (tzw. przypadek bozonowy) i połówkowych (przypadek fermionowy).

Warto także przypomnieć działanie operatorów J_{\pm} na stany $|j m\rangle$:

$$\begin{aligned} J_+ |j m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle, \end{aligned} \quad (13.58a)$$

$$\begin{aligned} J_- |j m\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (13.58b)$$

co wynika z (13.41) i (13.54).

13.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$. Reprezentacja standardowa

Liczby kwantowe j i m wyznaczają stany własne operatorów \vec{J}^2 oraz J_3 . Jeśli liczba j jest ustalona, wówczas m przebiega $2j+1$ wartości (13.56). Wynika stąd, że odpowiadająca danemu j przestrzeń Hilberta $\mathcal{E}(j)$ ma wymiar

$$\dim \mathcal{E}(j) = 2j+1. \quad (13.59)$$

Dla j całkowitego (bozony) wymiar ten jest liczbą nieparzystą. Natomiast dla fermionów, gdy $j = \frac{1}{2}(2k+1)$, $(k \geq 0)$, $\dim \mathcal{E}(j)$ jest liczbą parzystą. W obu przypadkach wektory

$|j, m\rangle \in \mathcal{E}(j)$ można przedstawić za pomocą "słupków" – wektorów kolumnowych o $2j+1$ składowych.

Przestrzeń taka jest niezmiennicza względem (składowych) operatora \vec{J} . Operator \vec{J}^2 nie zmienia ani j ani m . Operatory J_1, J_2, J_3, J_{\pm} mogą "mieszać" wektory o różnych m , lecz nie zmieniają liczby j . Działanie tych operatorów na wektory z $\mathcal{E}(j)$ przekształca je w inne wektory z tej samej podprzestrzeni

$$\mathcal{E}(j) \xrightarrow[J_1, J_2, J_3, J_\pm]{} \mathcal{E}(j). \quad (13.60)$$

W związku z tym, operatory $\vec{\mathbf{J}}$ (i ich kombinacje) działające na tej podprzestrzeni można reprezentować macierzami (hermitowskimi) o wymiarze $(2j+1) \times (2j+1)$.

Do tej pory mówiliśmy o pewnym ustalonym j . Liczba ta też może się zmieniać się o jeden, albo od zera (bozony), albo od $\frac{1}{2}$ (fermiony). Wówczas cała przestrzeń \mathcal{E} (wszelkie możliwe j i m) jest sumą prostą podprzestrzeni $\mathcal{E}(j)$

$$\mathcal{E} = \bigoplus_j \mathcal{E}(j), \quad (13.61)$$

przy czym każda podprzestrzeń jest niezmiennicza względem działania $\tilde{\mathbf{J}}$. Wektory rozpinające taką przestrzeń są ortogonalne, jak w (13.30), a także spełniają relację zupełności

$$\sum_i \sum_{m=-i}^j |j, m\rangle \langle j, m| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (13.62)$$

gdzie po prawej mamy operator jednostkowy w całej przestrzeni \mathcal{E} .

Rozdział 14

Orbitalny momentu pędu

14.1 Ogólne własności orbitalnego momentu pędu

14.1.1 Przypomnienie wyników

W poprzednim rozdziale wprowadziliśmy orbitalny moment pędu cząstki poprzez odwołanie się do fizyki klasycznej i do zasady odpowiedniości. Zbierzemy teraz uzyskane uprzednio rezultaty. Orbitalny moment pędu jest operatorem wektorowym mającym trzy składowe

$$\vec{L} = (L_1, L_2, L_3) \quad \text{gdzie} \quad L_k = \varepsilon_{kmn} x_m p_n, \quad (14.1)$$

utworzone za pomocą operatorów położenia i pędu. Komutator dwóch składowych to

$$[L_m, L_n] = i\hbar \varepsilon_{mnp} L_p, \quad (14.2)$$

co można uznać albo za postulat albo za wniosek z kanonicznej relacji dla położenia i pędu $[x_m, p_n] = i\hbar \delta_{mn}$. Przed dalszymi rozważaniami warto wspomnieć, że operator momentu pędu jest ściśle związany z obrotami – geometrycznymi transformacjami. Związki te są omówione w części *Zagadnienia dodatkowe*. Kwestii tych, w aktualnym kontekście, nie będziemy rozważać.

Wszystkie własności operatora \vec{J} omówione w poprzednim rozdziale zostały wyprodukowane w oparciu o taką samą formalną relację komutacyjną. Dlatego też wszystkie wyniki poprzedniego rozdziału możemy prawie automatycznie zastosować do orbitalnego momentu pędu. Trzeba tylko dopasować notację, której wybór ma uzasadnienie historyczne. Definiujemy więc operator całkowitego orbitalnego momentu pędu oraz operatory podnoszący i obniżający

$$\vec{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2, \quad L_{\pm} = L_1 \pm iL_2. \quad (14.3)$$

Relacje komutacyjne przenoszą się bez trudu, dowody przebiegają zupełnie tak samo. A zatem mamy (por. (13.16), (13.19), (13.21) oraz (13.23))

$$[\vec{L}^2, L_m] = 0, \quad [L_3, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}, \quad (14.4a)$$

$$[L_{\pm}, L_{\mp}] = 2\hbar L_3, \quad [\vec{L}^2, L_{\pm}] = 0. \quad (14.4b)$$

Obowiązują też związki operatorowe (por. (13.25), (13.27))

$$\vec{L}^2 = \frac{1}{2} (L_{\pm}L_{\mp} + L_{\mp}L_{\pm}) + L_3^2, \quad (14.5a)$$

$$L_{\mp}L_{\pm} = \vec{L}^2 - L_3(L_3 \pm \hbar), \quad (14.5b)$$

które można sprawdzić takimi samymi rachunkami jak w poprzednim rozdziale.

14.1.2 Wartości własne i wektory własne

Wyprowadzenie wartości i stanów własnych operatora momentu pędu \vec{J} bazowało wyłącznie na regułach komutacyjnych, które są tu formalnie takie same, więc znów przenosimy wyniki zmieniając w odpowiedni sposób jedynie notację.

Niech $|l, m\rangle$ oznacza unormowany stan własny operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 , wówczas

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \quad (14.6a)$$

$$L_3 |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle, \quad (14.6b)$$

Układ fizyczny po obróceniu o kąt 2π musi wracać do stanu wyjściowego. Stąd też wynika, że liczby kwantowe l oraz m są liczbami całkowitymi. Wniosek ten, nie mający na razie żadnego uzasadnienia, wyprowadzimy nieco dalej. Podobnie jak w przypadku ogólnego momentu pędu tutaj również stany $|lm\rangle$ stanowią bazę ortonormalną

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (14.7)$$

i zupięlnią

$$\sum_{l=0}^l \sum_{m=-l}^l |l, m\rangle \langle l, m| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (14.8)$$

w pełnej analogii do (13.30) i (13.62).

14.1.3 Elementy macierzowe

Domykając z lewej (za pomocą bra) równanie własne (14.6) i korzystając z ortonormalności (14.7) otrzymujemy

$$\langle l, m | \vec{L}^2 | l', m' \rangle = \hbar^2 l(l+1) \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (14.9a)$$

$$\langle l, m | L_3 | l', m' \rangle = \hbar m \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (14.9b)$$

Następnie, bierzemy (z odpowiednio dopasowaną notacją) formuły (13.58). Domykając, dostajemy kolejny element macierzowy

$$\begin{aligned} \langle l, m | L_{\pm} | l', m' \rangle &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m'(m' \pm 1)} \delta_{ll'} \delta_{m,m' \pm 1} \\ &= \hbar \sqrt{(l \mp m')(l \pm m' + 1)} \delta_{ll'} \delta_{m,m' \pm 1}, \end{aligned} \quad (14.9c)$$

Z definicji L_{\pm} w (14.3) oraz z (14.9c) otrzymujemy ponadto

$$\begin{aligned} \langle l, m | L_1 | l', m' \rangle = & \frac{\hbar}{2} \delta_{ll'} \left[\sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \delta_{m,m'+1} \right. \\ & \left. + \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \delta_{m,m'-1} \right], \end{aligned} \quad (14.10a)$$

$$\begin{aligned} \langle l, m | L_2 | l', m' \rangle = & \frac{\hbar}{2i} \delta_{ll'} \left[\sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \delta_{m,m'+1} \right. \\ & \left. - \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \delta_{m,m'-1} \right], \end{aligned} \quad (14.10b)$$

które wynikają z dodania i odjęcia stronami równości (14.9c).

14.2 Orbitalny moment pędu w reprezentacji położeniowej

Definiując operator orbitalnego momentu pędu postąpiliśmy zgodnie z zasadą odpowiedniości (4.114), wielkości klasyczne zastąpiliśmy operatorami wyrażonymi we współrzędnych kartezjańskich. Odpowiednie operatory w reprezentacji położeniowej są dane w (13.2). Wyrażenia te okazują się być niewygodne w praktycznych zastosowaniach. Po skonstruowaniu operatorów możemy przejść do innego, znacznie wygodniejszego, układu, w tym wypadku do współrzędnych sferycznych.

14.2.1 Współrzędne kartezjańskie i sferyczne

Związek pomiędzy współrzędnymi kartezjańskimi (x, y, z) i sferycznymi (r, θ, φ) jest następujący

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta, \quad (14.11)$$

i na odwrotnie

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x}. \quad (14.12)$$

Zamiana zmiennych

Przejście we wzorach (13.2) od współrzędnych kartezjańskich do sferycznych jest ćwiczeniem w różniczkowaniu¹. Zbierzemy ważne rezultaty pośrednie, podając ich wyprowadzenie.

¹Warto, choć raz w życiu, wykonać to ćwiczenie w całości, od początku do końca.

nia jedynie w skrócie. Macierz zamiany współrzędnych jest następująca

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi, & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi, & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0.\end{aligned}\quad (14.13)$$

Obliczenia dziesięciu pochodnych tworzących powyższą macierz są proste. Naszkicujemy sposób znajdowania niektórych z nich. A mianowicie, z (14.12) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} 2x = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi.\end{aligned}\quad (14.14)$$

Podobnie obliczamy pozostałe dwa elementy pierwszego wiersza w (14.13). Bierzemy teraz drugą z relacji (14.12), stosując po lewej stronie reguły różniczkowania funkcji złożonej $\cos \theta = \cos[\theta(x)]$. W ten sposób mamy

$$\begin{aligned}-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = -\frac{1}{2} z (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2x \\ &= -\frac{z x}{r^3} = -\frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi,\end{aligned}\quad (14.15)$$

gdzie skorzystaliśmy z (14.11). Po skróceniu dostajemy pierwszy wyraz w drugim wierszu macierzy (14.13). Postępując analogicznie z trzecią relacją w (14.12)

$$\frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{y}{x} = -\frac{y}{x^2} = -\frac{\sin \varphi \sin \theta}{r \cos^2 \varphi \sin^2 \theta}, \quad (14.16)$$

a po uproszczeniu dostajemy pierwszy człon w trzecim wierszu macierzy (14.13).

Podana wyżej tablica pozwala wyrazić pochodne obliczane względem współrzędnych kartezjańskich przez pochodne we współrzędnych sferycznych. W myśl zasad różniczkowania funkcji złożonych otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (14.17)$$

Korzystając z elementów tablicy (14.13) dostajemy

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (14.18)$$

Tak samo wyrażamy pozostałe operatory różniczkowania względem zmiennych kartezjańskich przez odpowiednie operatory we współrzędnych sferycznych. Podajemy gotowe pozostałe wyniki

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (14.19)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (14.20)$$

14.2.2 Operatory L_k we współrzędnych sferycznych

Obliczenia składowych L_k operatora orbitalnego momentu pędu we współrzędnych sferycznych polegają na podstawieniu związków (14.17), (14.19), (14.20) do formuł (13.2). Wygląda to skomplikowanie, jednak wiele członów znosi się parami. Wykorzystanie elementarnych relacji trygonometrycznych także daje znaczne uproszczenia. Nie ma tu więc żadnych trudności koncepcyjnych, a jedynie mamy do czynienia z dość żmudnymi rachunkami. Pokażemy tutaj jak obliczać jedną ze składowych operatora momentu pędu. Pozostałe znajduje się bardzo podobnie i dlatego podamy tylko gotowe rezultaty.

Do relacji (13.2a) podstawiamy odpowiednie formuły (14.11) oraz (14.20) i (14.19). W rezultacie

$$\begin{aligned} L_1 &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\ &\quad \left. - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Wyrazy zawierające $\partial/\partial r$ skracają się. Elementarna trygonometria daje dalej

$$\begin{aligned} L_1 &= -i\hbar \left[-\sin^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \\ &= i\hbar \left[\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right], \end{aligned} \quad (14.22)$$

co kończy obliczenia. W analogiczny sposób obliczamy dwie pozostałe składowe operatora \vec{L} we współrzędnych sferycznych

$$L_1 = L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (14.23a)$$

$$L_2 = L_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (14.23b)$$

$$L_3 = L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (14.23c)$$

Ponieważ składowe podnosząca i obniżająca wyrażają się jako kombinacje L_1 oraz L_2 , więc z powyższych wzorów łatwo uzyskujemy

$$\begin{aligned} L_+ &= \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ L_- &= \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (14.24)$$

Przypomnijmy, że sprzężenie operatora różniczkowania zmienia jego znak, to znaczy

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \right)^\dagger = - \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^\dagger = - \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (14.25)$$

Z relacji (14.23) widzimy, że operatory L_1 , L_2 , L_3 są hermitowskie, tak jak to być powinno. Natomiast L_+ oraz L_- są swymi wzajemnymi sprzężeniami, tj. $L_+^\dagger = L_-$, i na odwrót.

14.2.3 Operator \vec{L}^2 we współrzędnych sferycznych

W tym wypadku niezbędne rachunki są nadal koncepcyjnie proste, lecz nieco bardziej skomplikowane. Wynika to stąd, że zgodnie z (14.3) musimy znaleźć kwadraty operatorów przedstawionych we wzorach (14.23). Prześledzimy obliczenia operatora L_1^2 . Z (14.23a) mamy

$$\begin{aligned} L_1^2 &= -\hbar^2 \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]. \end{aligned} \quad (14.26)$$

Pozostaje wykonać niezbędne różniczkowania. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} L_1^2 &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\ &\quad + 2 \sin \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \operatorname{ctg} \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &\quad \left. - \operatorname{ctg}^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg}^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (14.27)$$

Niestety powyższego wzoru nie da się uprościć. Podobnie nieprzyjemny wynik otrzymamy obliczając kwadrat L_2 . W tym wypadku mamy

$$\begin{aligned} L_2^2 &= -\hbar^2 \left[\cos^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right. \\ &\quad - 2 \sin \varphi \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \varphi} + \operatorname{ctg} \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &\quad \left. + \operatorname{ctg}^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \operatorname{ctg}^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (14.28)$$

Oba uzyskane wyrażenia są mocno złożone, ale kilka członów różni się tylko znakiem. Pozostałe elegancko się grupują. Biorąc pod uwagę jedynkę trygonometryczną, otrzymujemy sumę

$$L_1^2 + L_2^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg}^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (14.29)$$

Szczęśliwie, z (14.23c) w trywialny sposób mamy

$$L_3^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (14.30)$$

A zatem operator kwadratu orbitalnego momentu pędu we współrzędnych sferycznych wyraża się jako

$$\vec{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + (1 + \operatorname{ctg}^2\theta) \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (14.31)$$

Należy teraz doprowadzić powyższy wynik do wygodniejszej postaci. Przede wszystkim z trygonometrii wiemy, że

$$1 + \operatorname{ctg}^2\theta = \frac{1}{\sin^2\theta} \quad (14.32)$$

Co więcej, nietrudno jest otrzymać następującą relację różniczkową

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\theta} &= \frac{1}{\sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \\ &= \frac{1}{\sin\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \right) \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \\ &= \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \end{aligned} \quad (14.33)$$

Wykorzystując to w (14.31) otrzymamy końcowe wyrażenie dla kwadratu orbitalnego momentu pędu, które wypiszemy niżej.

Podsumowanie

Formuły dla operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 w reprezentacji położeniowej wyrażone we współrzędnych sferycznych są podstawowymi wynikami tego paragrafu. Zbieramy je tu razem

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \quad (14.34a)$$

$$L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (14.34b)$$

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \quad (14.34c)$$

Okażą się one szczególnie wygodne w dalszych zastosowaniach. Zwróćmy także uwagę, że operator orbitalnego momentu pędu zależy jedynie od zmiennych kątowych, co wskazuje na jego ścisłe powiązanie z obrotami.

14.2.4 Wartości własne i funkcje własne \vec{L}^2 i L_3

Wnioski z ogólnego formalizmu

Operatory \vec{L}^2 oraz L_3 spełniają kanoniczne relacje komutacyjne (14.2), a także zagadnienia własne (14.6). Na podstawie ogólnej teorii z poprzedniego rozdziału wiemy, że liczby l są całkowite lub połówkowe, natomiast m zmienia się od $-l$ do $+l$ skokowo co jeden. Celem naszym jest więc teraz znalezienie funkcji własnych (we współrzędnych sferycznych), a także przedyskutowanie wartości własnych.

Operator \vec{L} zależy wyłącznie od zmiennych kątowych, dlatego w reprezentacji położeniowej wprowadzamy bazę za pomocą stanów kątowych $|\theta \varphi\rangle = |\Omega\rangle$ (gdzie Ω to kąt bryłowy), którym na podstawie ogólnych rozważań o reprezentacjach w przestrzeni Hilberta, przypisujemy następujące własności.

(i) Ortonormalność (zmienne ciągłe)

$$\langle \theta \varphi | \theta' \varphi' \rangle = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (14.35)$$

(ii) Zupełność

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\theta \varphi\rangle \langle \theta \varphi| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (14.36)$$

Zauważmy że całkując po kącie bryłowym mamy: $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, dlatego też w powyższych wzorach pojawił się $(\sin \theta)^{-1}$. Ścisłe uzasadnienie można przeprowadzić na gruncie teorii dystrybucji.

Odwołując się do ogólnych reguł zapisu operatorów w wybranej reprezentacji, przepisujemy równania własne (14.6) w reprezentacji położeniowej $|\theta \varphi\rangle$

$$\langle \theta \varphi | \vec{L}^2 | l m \rangle = \vec{L}^2 \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar^2 l(l+1) \langle \theta \varphi | l m \rangle, \quad (14.37a)$$

$$\langle \theta \varphi | L_3 | l m \rangle = L_3 \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar m \langle \theta \varphi | l m \rangle, \quad (14.37b)$$

Lewe strony są po prostu elementami macierzowymi operatorów \vec{L}^2 i L_3 w reprezentacji położeniowej. W środkowych członach rozumiemy, że odpowiednie operatory są wyrażone w reprezentacji $|\theta \varphi\rangle$, czego już nie zaznaczamy górnym indeksem, tak jak to robiliśmy np. w (9.35). Oczywiście są to operatory w postaci (14.34). Natomiast po prawej mamy wyrażenia wynikłe z równań własnych (14.6).

Wykorzystując postać operatorów orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej możemy napisać równania własne dla funkcji falowych $\langle \theta \varphi | l m \rangle$, które oczywiście nazywamy funkcjami własnymi (w reprezentacji położeniowej) orbitalnego momentu pędu, odpowiadającymi wartościami własnymi l i m . Posługujemy się tu terminologią ustaloną w rozdziale 9, przy dyskusji reprezentacji w przestrzeni Hilberta. A zatem z (14.34)

i (14.37) otrzymujemy parę równań różniczkowych

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar^2 l(l+1) \langle \theta \varphi | l m \rangle, \quad (14.38a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \theta \varphi | l m \rangle = \hbar m \langle \theta \varphi | l m \rangle. \quad (14.38b)$$

Równania te pozwalają na wyciągnięcie szeregu ważnych wniosków. Przede wszystkim zauważmy, że po lewej stronie (14.38b) występuje różniczkowanie wyłącznie względem kąta φ . Pozwala to na dokonanie faktoryzacji

$$\langle \theta \varphi | l m \rangle = g(\varphi) F_{lm}(\theta), \quad (14.39)$$

bowiem po podstawieniu do (14.38b)

$$-i F_{lm}(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} g(\varphi) = m g(\varphi) F_{lm}(\theta), \quad (14.40)$$

gdzie funkcja $F_{lm}(\theta)$ ewidentnie się skracia. Równanie dla funkcji $g(\varphi)$ jest bardzo proste

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} g(\varphi) = m g(\varphi). \quad (14.41)$$

Scałkowanie jest elementarne. Stałą całkowania przyjmujemy za dowolną i automatycznie włączoną do funkcji F_{lm} . Wszelkich ewentualnych stałych pozbędziemy się na końcu, żądając normowania funkcji $\langle \theta \varphi | l, m \rangle$. Wobec tego

$$g(\varphi) = e^{im\varphi}. \quad (14.42)$$

Otrzymana postać funkcji $g(\varphi)$ ma bardzo istotne konsekwencje fizyczne. Stan układu fizycznego nie może się zmienić, jeśli dokonamy obrotu układu fizycznego o kąt 2π wokół osi z . Oznacza to, że musi być spełniony warunek

$$g(\varphi + 2\pi) = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} e^{2im\pi} = g(\varphi) = e^{im\varphi}. \quad (14.43)$$

A zatem musi być $e^{2im\pi} = 1$. Stąd zaś wynika, że liczba kwantowa m może przyjmować jedynie wartości całkowite. Możemy powiedzieć, że żądanie, aby m było liczbą całkowitą wynika z żądania niezmienniczości stanu układu fizycznego przy obrotach o kąt 2π . Z faktu, że m jest liczbą całkowitą, automatycznie wynika, że liczba kwantowa l też musi być liczbą całkowitą, bowiem m zmienia się od $-l$ do $+l$ co jeden.

Podsumujmy wnioski wynikające z ogólnych rozważań, które prowadziliśmy w reprezentacji położeniowej.

- Liczby kwantowe charakteryzujące wartości własne orbitalnego momentu pędu są liczbami całkowitymi.

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (14.44a)$$

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l. \quad (14.44b)$$

- Funkcje własne orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej (we współrzędnych sferycznych) faktoryzują się

$$\langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta). \quad (14.45)$$

Na zakończenie, wróćmy jeszcze do równania (14.38a). Zauważmy, że pierwsza część operatora różniczkowego po lewej dotyczy wyłącznie kąta θ , a druga (tj. $\partial^2/\partial\varphi^2$) działając na $g(\varphi) = e^{im\varphi}$ wyprodukuje czynnik $-m^2$, nie zmieniając samej funkcji. Tym samym może ona być wyniesiona "do przodu" i skraca się z $g(\varphi)$ po prawej. Faktoryzacja (14.39) prowadzi więc do równania

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right] F_{lm}(\theta) = l(l+1) F_{lm}(\theta). \quad (14.46)$$

gdzie oczywiście l i m są dane w (14.44). Dalsze kroki poświęcimy omówieniu funkcji własnych orbitalnego momentu pędu.

14.3 Harmoniki sferyczne

14.3.1 Wprowadzenie

Wprowadzone w (14.45) funkcje własne orbitalnego momentu pędu spełniające równania (14.38) (więc także (14.46)) są, jak się okazuje, dobrze znanymi funkcjami specjalnymi [12], spotykanymi w wielu, i to całkiem różnych, zagadnieniach fizycznych. Zwyczajowo nazywamy je harmonikami sferycznymi i oznaczamy następująco

$$Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta), \quad (14.47)$$

gdzie pojawia się (skracający się w (14.46)) czynnik $e^{im\varphi}$. Konstrukcja harmonik (czy też, innymi słowy, rozwiązywanie równania (14.46) jest zajęciem zmuśnym i niewiele wnioskującym do zrozumienia fizycznych podstaw mechaniki kwantowej. Dlatego pominiemy rozważania matematyczne skupiając się na tych własnościach harmonik $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, które będą przydatne w dalszych rozdziałach. Czytelników zainteresowanych technikami matematycznymi odsyłamy do *Uzupełnień*.

Harmoniki sferyczne $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ są funkcjami własnymi operatorów \vec{L}^2 i L_3 , spełniającymi więc zagadnienia własne (14.37), to jest

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.48a)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi), = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.48b)$$

Jako funkcje własne obserwabli stanowią zbiór funkcji ortonormalnych, tzn. spełniają

$$\begin{aligned} \delta_{ll'} \delta_{mm'} &= \langle l m | l' m' \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \langle l m | \theta \varphi \rangle \langle \theta \varphi | l' m' \rangle \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi). = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (14.49)$$

Pierwsza równość jest wyrazem ortonormalności stanów własnych orbitalnego momentu pędu (14.7). Druga wynika z zastosowania relacji zupełności (14.36) do równości poprzedniej. Trzeci krok to po prostu zastosowanie definicji (14.47), a ostatni to przejście do kąta brylowego.

W reprezentacji położeniowej musi być spełniony warunek (14.35). Korzystając z niego, a także z (14.8) otrzymujemy poniższy ciąg równości

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi') &= \langle \theta \varphi | \theta' \varphi' \rangle \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \langle \theta \varphi | l m \rangle \langle l m | \theta' \varphi' \rangle \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi'), \tag{14.50}
 \end{aligned}$$

co stanowi relację zupełności dla harmonik sferycznych, które tym samym, mają wszelkie własności jakie powinny mieć funkcje własne fizycznych obserwabli.

14.3.2 Harmoniki sferyczne – zebranie informacji

Nie jest naszym celem prowadzenie wykładu dotyczącego teorii funkcji specjalnych. Zbierzemy jedynie pewne rezultaty wyprowadzone w *Uzupełnieniach* i przedstawimy wzory pożyteczne w dalszym ciągu wykładu.

Harmoniki sferyczne – funkcje własne orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej – można przedstawić na dwa równoważne sposoby

$$\begin{aligned}
 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \\
 &= \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}. \tag{14.51}
 \end{aligned}$$

Z powyższych określeń harmonik sferycznych wynika relacja sprzężenia zespolonego

$$\left[Y_{lm}(\theta, \varphi) \right]^* = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, -\varphi). \tag{14.52}$$

Harmoniki sferyczne można zapisać za pomocą stwarzyszonych wielomianów Legendre'a (patrz *Uzupełnienia*) w postaci

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta), \tag{14.53a}$$

gdzie $m \geq 0$. Natomiast dla $m < 0$ mamy

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta). \tag{14.53b}$$

Przy odbiciu przestrzennym gdy kąty sferyczne ulegają następującym zamianom

$$\theta \xrightarrow{\text{odbicie}} \pi - \theta, \quad \varphi \xrightarrow{\text{odbicie}} \varphi + \pi, \quad (14.54)$$

harmoniki sferyczne mają własność

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \xrightarrow{\text{odbicie}} Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.55)$$

co, jak mówimy, określa parzystość harmonik sferycznych.

Posługując się wzorem (14.51) możemy bez trudu wyliczyć i wypisać kilka pierwszych harmonik sferycznych. Dla $l = 0$ jedynie możliwą wartością m jest zero. Zatem

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 0 0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (14.56)$$

Dla przypadku $l = 1$ mamy trzy możliwe wartości $m = -1, 0, 1$. A więc mamy też trzy harmoniki sferyczne

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 1 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta, \quad (14.57a)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 1 0 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (14.57b)$$

Dla $l = 2$ mamy pięć możliwych $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Odpowiednie pięć harmonik sferycznych ma postać

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 2 \rangle = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta, \quad (14.58a)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta, \quad (14.58b)$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 0 \rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (14.58c)$$

Często przydatna jest relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) \cos \theta &= Y_{l+1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \\ &+ Y_{l-1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \end{aligned} \quad (14.59)$$

Harmoniki sferyczne stanowią zupełny zbiór funkcji ortonormalnych, tzn. zachodzi relacja ortonormalności (14.49), a także relacja zupełności (14.50). Tak więc harmoniki sferyczne stanowią bazę w przestrzeni funkcji zmiennych kątowych (θ, φ) . Oznacza to, że dowolną funkcję $f(\theta, \varphi)$ można rozłożyć w szereg

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (14.60)$$

przy czym współczynniki rozwinięcia dane są jako całki w reprezentacji położeniowej (we współrzędnych sferycznych)

$$C_{lm} = \langle l m | f \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi). \quad (14.61)$$

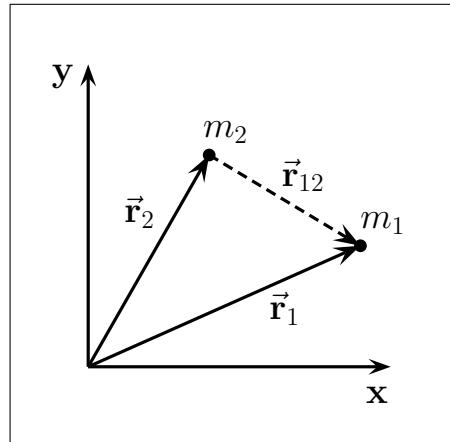
* * * * *

Rozdział 15

Stany stacjonarne w potencjale centralnym

Jednym z najważniejszych problemów mechaniki kwantowej jest opisanie i wyjaśnienie struktury atomu. Składniki atomu – dodatnio naładowane jądro i elektrony – oddziałują coulombowsko. Jest to oddziaływanie centralne. Dlatego rozdział niniejszy poświęcimy omówieniu kwantowo-mechanicznego problemu ruchu cząstek oddziałujących siłami centralnymi.

15.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej



Rys. 15.1: Dwie cząstki i ich położenie względne $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

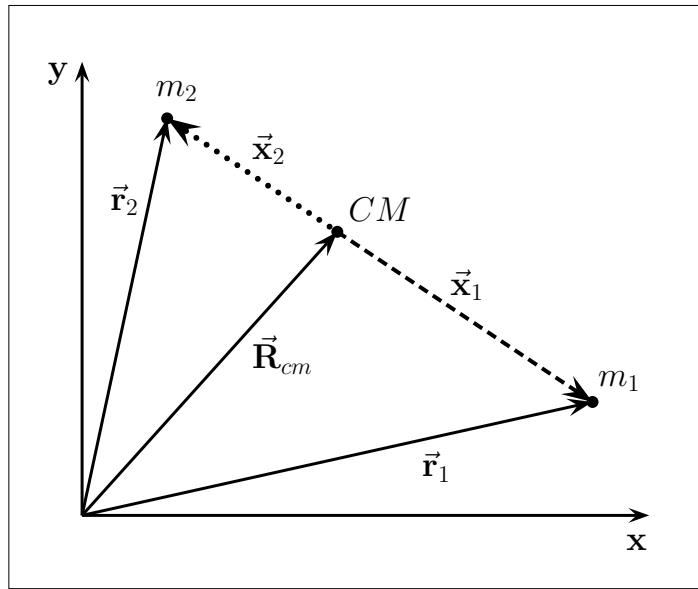
Hamiltonowskie równania ruchu

$$\dot{\vec{r}}_j = \frac{\vec{p}_j}{m_j}, \quad \dot{\vec{p}}_j = -\nabla_j V(\vec{r}_{12}), \quad j = 1, 2, \quad (15.3)$$

gdzie ∇_j oznacza gradient brany względem położenia j -otej cząstki, nie dają się rozseparować na oddzielne równania dla każdej z cząstek z osobna. Przyczyną jest oczywiście

obecność energii potencjalnej. Omówiony tu opis wiążemy z układem odniesienia, który nazwiemy laboratoryjnym (LAB). Przechodząc do układu środka masy (oznaczymy go skrótem CMS, od ang. *center of mass system*) można rozseparować równania ruchu. Polega to na następujących, znanych z mechaniki klasycznej, krokach. Położenie środka masy względem układu LAB dane jest wektorem

$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (15.4)$$



Rys. 15.2: Układ środka masy znajdującego się w punkcie CM . \vec{R}_{cm} – położenie środka masy względem układu laboratoryjnego (LAB). \vec{r}_1 , \vec{r}_2 – położenia cząstek w LAB. \vec{x}_1 , \vec{x}_2 – położenia cząstek względem środka masy. Położenie względne cząstek $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$.

Położenia wyrażone w LAB (tj. \vec{r}_1 i \vec{r}_2) związane są z wektorami \vec{x}_1 oraz \vec{x}_2 w CMS, za pomocą relacji

$$\vec{r}_1 = \vec{x}_1 + \vec{R}_{cm} = \frac{m_2 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm} \quad (15.5a)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{x}_2 + \vec{R}_{cm} = - \frac{m_1 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm}, \quad (15.5b)$$

co ilustruje rysunek. Biorąc w (15.5) pochodne czasowe, obliczamy prędkości cząstek w LAB za pomocą ich odpowiedników w CMS. Potem budujemy energię kinetyczną, która ma postać

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}_{12}^2 + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}_{cm}^2, \quad (15.6)$$

gdzie $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ nazywamy masą zredukowaną układu dwóch cząstek. Łatwo jest też sprawdzić, że całkowity pęd obu cząstek w układzie CMS: $m_1 \dot{\vec{x}}_1 + m_2 \dot{\vec{x}}_2 = 0$.

Wygodnie jest wybrać jako zmienne kanoniczne:

$$\text{położenie względne: } \vec{r} \equiv \vec{r}_{12}, \quad (15.7a)$$

$$\text{położenie środka masy: } \vec{R} \equiv \vec{R}_{cm}. \quad (15.7b)$$

Pędy kanoniczne otrzymamy różniczkując energię kinetyczną względem prędkości $\dot{\vec{r}}$ i $\dot{\vec{R}}$. Oczywiście

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}}, \quad \vec{P} = (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}. \quad (15.8)$$

Pęd względny \vec{p} wyrażamy przez pędy obliczane w układzie LAB, a mianowicie

$$\vec{p} = \mu (\dot{\vec{x}}_1 - \dot{\vec{x}}_2) = \mu (\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2) = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2}, \quad (15.9)$$

gdzie $\vec{p}_j = m_j \dot{\vec{r}}_j$, ($j = 1, 2$) w LAB. Natomiast pęd całkowity to

$$\vec{P} = (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}} = m_1 \dot{\vec{r}}_1 + m_2 \dot{\vec{r}}_2 = \dot{\vec{p}}_1 + \dot{\vec{p}}_2. \quad (15.10)$$

Na podstawie wyrażenia (15.6) i za pomocą powyższych pędów konstruujemy hamiltonian układu

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}), \quad (15.11)$$

gdzie $M = m_1 + m_2$ jest całkowitą masą układu dwóch cząstek. Hamiltonian ten prowadzi do równań ruchu

$$\ddot{\vec{r}} = - \nabla_{\vec{r}} V(\vec{r}), \quad \ddot{\vec{R}} = 0. \quad (15.12)$$

Przedstawiony w skrócie formalizm pozwala na następujące wnioski:

- Z drugiego równania (15.12) wynika $\dot{\vec{R}} = \text{const.}$, Ruch środka masy jest jednostajny, prostoliniowy (na układ nie działają żadne siły zewnętrzne). Wynika to także z cykliczności zmiennej \vec{R} (nie występuje ona w hamiltonianie), więc odpowiadający jej pęd kanoniczny jest stałą ruchu.
- Układ CMS porusza się ruchem jednostajnym względem LAB. Jeśli więc LAB był układem inercjalnym, to takim też jest CMS.
- $\vec{P}^2/2M$ to energia kinetyczna układu jako całości. W myśl poprzedniego punktu jest to stała. A zatem drugi składnik hamiltonianu (15.11) jest stały i nie wpływa na kształt równań ruchu. Dlatego, bez straty ogólności, można go pominąć. Przeskalowując energię piszemy

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}). \quad (15.13)$$

Jest to hamiltonian układu dwóch cząstek w inercjalnym układzie odniesienia CMS. Oczywiście w tym układzie środek masy spoczywa.

- Hamiltonian (15.13) opisuje ruch fikcyjnej cząstki względem nieruchomego centrum siły. Jest on energią ruchu względnego. Rozwiązuje problem ruchu względnego w CMS i dokonując odpowiednich transformacji, możemy ponownie wrócić do układu LAB gdzie przeprowadzamy doświadczenia i pomiary.

15.2 Kwantowe zagadnienie dwóch ciał

Omówiliśmy w skrócie klasyczne zagadnienie dwóch ciał. Pokażemy teraz, że podobny sposób można także zastosować w mechanice kwantowej. Nasze rozważania są więc przygotowaniem narzędzi do opisu atomu wodoru, a także innych układów fizycznych, w których występują oddziaływanie centralne¹.

15.2.1 Separacja zmiennych w mechanice kwantowej

Obserwable związane ze środkiem masy i z ruchem względnym

Wracamy do układu złożonego z dwóch cząstek (bezspinowych) oddziałujących za pośrednictwem potencjału centralnego $V(r_{12})$. Na razie nie precyzujeśmy fizycznego charakteru tego oddziaływania. Opis rozpoczynamy od układu LAB, w którym obu cząstkom odpowiadają operatory (observable) położenia i pędu $\vec{r}^{(1)}, \vec{p}^{(1)}$ oraz $\vec{r}^{(2)}, \vec{p}^{(2)}$. Operatory te spełniają relacje komutacyjne

$$[x_j^{(m)}, p_k^{(n)}] = i\hbar \delta_{mn} \delta_{jk} \quad (15.14)$$

gdzie górne wskaźniki $m, n = 1, 2$ numerują cząstki. Operatory odpowiadające różnym cząstkom są przemienne (niezależne), o czym informuje nas czynnik δ_{mn} . Na mocy zasady odpowiedniości odwołujemy się do związków klasycznych i konstruujemy nowe operatory położenia

$$\vec{r} = \vec{r}^{(1)} - \vec{r}^{(2)}, \quad \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}^{(1)} + m_2 \vec{r}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad (15.15)$$

które nazwiemy operatorami położenia względnego i położenia środka masy. Analogicznie, przez odwołanie się do klasycznych wyrażeń (patrz (15.8)) tworzymy operatory pędu względnego i całkowitego

$$\vec{p} = \frac{m_2 \vec{p}^{(1)} - m_1 \vec{p}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad \vec{P} = \vec{p}^{(1)} + \vec{p}^{(2)}. \quad (15.16)$$

Powstaje w tym miejscu pytanie, czy tak skonstruowane operatory są "dobrymi" operatorami. Chodzi o to, czy pary \vec{r} i \vec{p} oraz \vec{R} i \vec{P} spełniają prawidłowe reguły komutacyjne. Nietrudno jest sprawdzić, że wszystko jest w porządku. Dla składowych operatorów (wektorów) \vec{r} i \vec{p} mamy

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \left[x_j^{(1)} - x_j^{(2)}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \left[x_j^{(1)}, \frac{m_2 p_k^{(1)}}{m_1 + m_2} \right] + \left[x_j^{(2)}, \frac{m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right], \end{aligned} \quad (15.17)$$

¹W Uzupełnieniach przedstawimy model molekuły dwuatomowej, posługując się wprowadzonymi tu koncepcjami i przedyskutujemy jej podstawowe własności.

bowiem komutatory zawierające operatory różnych częstek znikają. Wobec tego dalej

$$\begin{aligned} [x_j, p_k] &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] + \frac{m_1}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] \\ &= \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{jk} = i\hbar \delta_{jk}, \end{aligned} \quad (15.18)$$

gdzie przechodząc do drugiej linii skorzystaliśmy z kanonicznych relacji komutacyjnych (15.14) dla operatorów w układzie LAB. Uzyskany rezultat – dla CMS – jest taki jak należało oczekiwać dla operatorów położenia i pędu. Ponadto pary operatorów (\vec{r}, \vec{p}) oraz (\vec{R}, \vec{P}) są wzajemnie niezależne, to znaczy komutują. I znów dla przykładu sprawdzamy

$$\begin{aligned} [X_j, p_k] &= \left[\frac{m_1 x_j^{(1)} + m_2 x_j^{(2)}}{m_1 + m_2}, \frac{m_2 p_k^{(1)} - m_1 p_k^{(2)}}{m_1 + m_2} \right] \\ &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(1)}, p_k^{(1)}] - \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} [x_j^{(2)}, p_k^{(2)}] = 0. \end{aligned} \quad (15.19)$$

ponieważ operatory różnych częstek komutują, a pozostałe komutatory są identyczne i równe $i\hbar \delta_{jk}$. A więc dla zmiennych ruchu względnego i tych "całkowitych" zachodzą kanoniczne relacje komutacyjne

$$[x_j, p_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad [X_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad (15.20)$$

tak jak to być powinno. Nic nie stoi na przeszkodzie, aby interpretować je jako operatory położenia i pędu. Co więcej można bez trudu skonstruować dla nich odpowiednie reprezentacje. Są więc one równie dobre jak wyjściowe operatory właściwe dla LAB. Zauważmy, że w analogiczny sposób możemy zbudować operator momentu pędu dla CMS. Całkowity moment pędu to suma

$$\vec{L}_{tot} = \vec{L} + \vec{L}_{cm} \quad (15.21)$$

przy czym $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ to operatorem momentu pędu ruchu względnego (dla fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej μ względem nieruchomego centrum siły). Natomiast $\vec{L}_{cm} = \vec{R} \times \vec{P}$ to moment pędu środka masy względem LAB. Można oczywiście sprawdzić, że składowe L_1, L_2, L_3 względnego momentu pędu spełniają właściwe relacje komutacyjne (14.2). Jest oczywiście konsekwencja relacji (15.20) dla położień i pędów.

15.2.2 Wartości i funkcje własne hamiltonianu

W pełnej analogii z mechaniką klasyczną stwierdzamy, że kwantowo-mechaniczny hamiltonian układu dwóch częstek możemy zapisać za pomocą operatorów LAB

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_{12}|), \quad (15.22)$$

albo też nowych operatorów (odpowiadających CMS)

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(|\vec{r}|), \quad \text{gdzie } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (15.23)$$

Skupimy uwagę na układzie CMS. Powyższy hamiltonian składa się z dwóch składników

$$H = H_{cm} + H_{rel}, \quad (15.24)$$

gdzie $H_{cm} = \vec{P}^2/2M$ jest hamiltonianem układu dwóch częstek jako całości, zaś

$$H_{rel} = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(|\vec{r}|), \quad (15.25)$$

stanowi hamiltonian ruchu względnego. Oba składniki komutują

$$[H_{cm}, H_{rel}] = 0. \quad (15.26)$$

Mamy tu dokładnie sytuację opisaną formułami (11.13) i (11.14). Szukamy rozwiązania zagadnienia własnego, w którym oba operatory mają wspólne stany własne

$$H_{cm}|\psi\rangle = E_{cm}|\psi\rangle, \quad (15.27a)$$

$$H_{rel}|\psi\rangle = E_r|\psi\rangle, \quad (15.27b)$$

lecz pominiemy na razie szczegółową analizę degeneracji obu energii. Hamiltonian całkowity (15.24) generuje zagadnienie własne

$$H|\psi\rangle = (H_{cm} + H_{rel})|\psi\rangle = (E_{cm} + E_r)|\psi\rangle, \quad (15.28)$$

więc odpowiadające mu energie własne są sumą energii ruchu układu jako całości i energii ruchu względnego.

Dla operatorów \vec{r} i \vec{R} naturalna jest reprezentacja położeniowa parametryzowana dwoma wektorami położień: $|\vec{r}, \vec{R}\rangle$. Funkcja falowa $\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle$ jest więc zależna od dwóch zmiennych wektorowych, czyli od sześciu współrzędnych. Operatory pędu w tej reprezentacji to

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla_{\vec{r}}, \quad \vec{P} = -i\hbar\nabla_{\vec{R}}. \quad (15.29)$$

Hamiltonian (15.23) w reprezentacji położeniowej ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(|\vec{r}|) \quad (15.30)$$

i "nie miesza" zmiennych \vec{r} z \vec{R} , które są niezależne. Pozwala to szukać funkcji własnych w postaci iloczynu

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r}) \eta(\vec{R}) \quad \text{to jest} \quad \langle \vec{r}, \vec{R} | \psi \rangle = \langle \vec{r} | \varphi \rangle \langle \vec{R} | \eta \rangle. \quad (15.31)$$

Zagadnieniom własnym (15.27) odpowiadają więc równania

$$H_{cm}|\eta\rangle = E_{cm}|\eta\rangle, \quad H_{rel}|\varphi\rangle = E_r|\varphi\rangle. \quad (15.32)$$

które w reprezentacji położeniowej wyglądają następująco

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \eta(\vec{R}) = E_{cm} \eta(\vec{R}), \quad (15.33a)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(|\vec{r}|) \right] \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}), \quad (15.33b)$$

Postać pierwszego z tych równań jest dokładnie taka sama jak dla cząstki swobodnej o masie M . Dlatego też jego rozwiązanie (patrz (10.54)) to

$$\eta(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{P} \cdot \vec{R}}{\hbar}\right), \quad (15.34a)$$

przy czym zachodzi relacja

$$E_{cm} = \frac{\vec{P}^2}{2M} \geq 0, \quad (15.34b)$$

co jest oczywiste dla energii kinetycznej układu jako całości. Energia ta nie jest skwantowana (innymi słowy ma widmo ciągłe, może przyjmować dowolne wartości). Oczywiście bardziej interesujące fizycznie jest równanie (15.33b), które dotyczy ruchu względnego cząstek (ruchu fikcyjnej cząstki o masie zredukowanej μ wokół centrum siły). Postać funkcji falowej i dopuszczalne wartości energii E_r – rozwiązania równania (15.33b) zależą od konkretnej postaci energii potencjalnej $V(\vec{r})$.

Na zakończenie zauważmy, że prowadziliśmy dyskusję dla pól centralnych, gdzie V zależy tylko od długości wektora \vec{r} . Moglibyśmy uogólnić analizę do pól, w których $V = V(\vec{r})$ zależy również od kierunku tego wektora. Są to jednak dość rzadkie wypadki, pozostaniamy więc przy polach centralnych.

Podsumowanie

Dotychczasowe badanie stacjonarnego równania Schrödingera dla układu fizycznego złożonego z dwóch (bezspinowych) cząstek o masach m_1 i m_2 , dla których energia potencjalna ma charakter centralny, pozwala na następujące wnioski.

- Pełna funkcja falowa wyrażona w zmiennych CMS, tj. przez \vec{r} i \vec{R} (odpowiednio położenia względnego i położenia środka masy) ma postać

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{P} \cdot \vec{R}}{\hbar}\right) \varphi(\vec{r}), \quad (15.35)$$

gdzie pęd \vec{P} jest pędem układu jako całości.

- Energia kinetyczna ruchu układu jako całości wynosi

$$E_{cm} = \frac{\vec{P}^2}{2M}, \quad \text{gdzie } M = m_1 + m_2, \quad (15.36)$$

jest nieujemna i dowolna (nieskwantowana).

- Energia całkowita układu jest sumą

$$E = E_{cm} + E_r, \quad (15.37)$$

gdzie E_r jest energią ruchu względnego.

- Dla ruchu względnego trzeba rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(|\vec{r}|) \right] \varphi(\vec{r}) = E_r \varphi(\vec{r}), \quad (15.38)$$

przy czym μ to masa zredukowana (patrz (15.23)).

- Oczywiście powyższe rezultaty można równie dobrze zastosować dla pojedynczej cząstki o masie m poruszającej się w nieruchomym polu $V(r)$. Po prostu zamiast masy zredukowanej pojawi się masa m . Cały problem redukuje się do stacjonarnego równania Schrödingera (15.38), tak jak mówiliśmy np. w rozdziale 3.

15.2.3 Współrzędne sferyczne. Hamiltonian

W rozważanym problemie – ruchu w polu sił centralnych – energia potencjalna $V(|\vec{r}|) = V(r)$ ma symetrię sferyczną. Przejście do współrzędnych sferycznych (14.11) jest więc zupełnie naturalne. W stacjonarnym równaniu Schrödingera (15.38) występuje laplasjan, który we współrzędnych sferycznych ma postać (gdzie pomijamy indeks "r" przy gradienie)

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (15.39)$$

gdzie $\Phi = \Phi(r, \theta, \varphi)$ jest dowolną funkcją. Występują tu czynniki r^{-2} , więc przypadek gdy $r \rightarrow 0$ trzeba analizować szczególnie uważnie. W rozdziale 14 wyprowadziliśmy postać operatora orbitalnego momentu pędu \vec{L}^2 w reprezentacji położeniowej i we współrzędnych sferycznych

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (15.40)$$

Porównując laplasjan i całkowity moment pędu możemy napisać

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \Phi. \quad (15.41)$$

Stosując to w stacjonarnym równaniu Schrödingera (15.38) otrzymujemy zagadnienie własne

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (15.42)$$

gdzie wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest hamiltonianem (ruchu względnego) we współrzędnych sferycznych. A więc mamy

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (15.43)$$

15.3 Stacjonarne równanie Schrödingera

15.3.1 Zupełny zbiór obserwabli komutujących

Jak wiadomo, trzy składowe operatora momentu pędu (w reprezentacji położeniowej, patrz (14.23)) działają wyłącznie na zmienne kątowe. W konsekwencji komutują one ze wszystkimi operatorami działającymi na zmienną radialną. Wobec tego z postaci hamiltonianu (15.43) wynika, że dla trzech składowych operatora \vec{L} zachodzą relacje

$$[H, L_k] = 0, \quad k = 1, 2, 3, \quad (15.44)$$

gdzie skorzystaliśmy także z formuły (14.4a). Powyższe relacje są one odzwierciedleniem faktu, że hamiltonian jest niezmienniczy względem obrotów. Oczywiście H komutuje również z \vec{L}^2 . Mimo, że L_x, L_y, L_z są stałymi ruchu (bo komutują z H), to jednak nie komutują między sobą. Jako zupełny zbiór komutujących obserwabli wybieramy H, \vec{L}^2 oraz L_3 . Zgodnie z teorią przedstawioną w rozdziale 11 stwierdzamy, że operatory te mają wspólny zbiór stanów własnych. Sprowadza się to do trzech zagadnień własnych

$$H \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (15.45a)$$

$$\vec{L}^2 \Psi(r, \theta, \varphi) = \lambda \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (15.45b)$$

$$L_3 \Psi(r, \theta, \varphi) = \mu \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (15.45c)$$

gdzie liczby kwantowe E, λ oraz μ są w zasadzie (na razie) nieznane. Z drugiej strony, dwa ostatnie równania nie sprawiają problemu, ponieważ wiemy, że (w reprezentacji położeniowej) funkcjami własnymi operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 są harmoniki sferyczne. Na mocy relacji (14.48) możemy napisać

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (15.46a)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l. \quad (15.46b)$$

Zauważmy, że znajomość rozwiązania zagadnienia własnego dla operatorów \vec{L}^2 oraz L_3 sugeruje, iż funkcja falowa $\Psi(\vec{r})$ separuje się i może być zapisana jako iloczyn

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (15.47)$$

Przekonamy się zaraz, że tak rzeczywiście jest. W tym celu wracamy do hamiltonianu (15.43), który przedstawiamy w postaci

$$H = H_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2}, \quad \text{gdzie} \quad H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r). \quad (15.48)$$

Stacjonarne równanie Schrödingera (15.42) możemy więc zapisać jako

$$\left(H_r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} \right) \Psi = E \Psi, \quad \text{lub} \quad 2\mu r^2 (H_r - E) \Psi = -\vec{\mathbf{L}}^2 \Psi, \quad (15.49)$$

przy czym lewa strona ostatniego równania zależy jedynie od zmiennej radialnej, a prawa (poprzez operator $\vec{\mathbf{L}}^2$) wyłącznie od zmiennych kątowych. Fakt ten uzasadnia możliwość faktoryzacji (15.47), bowiem $\vec{\mathbf{L}}^2$ nie działa na funkcję radialną $R(r)$. Analogicznie $2\mu r^2 (H_r - E)$ pozostawia bez zmiany harmoniki Y_{lm} .

Na podstawie tych uwag, stwierdzamy, że

- Funkcja falowa ma postać sfaktoryzowaną (15.47), to jest

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (15.50)$$

Tym samym zależność kątowa funkcji własnych hamiltonianu jest znana i to raz na zawsze – niezależnie od konkretnej postaci energii potencjalnej $V(r)$.

- Zagadnienia własne (15.45) sprowadzają się do

$$H R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = E R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.51a)$$

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.51b)$$

$$L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.51c)$$

co wynika z (15.47) i (15.46). Innymi słowy, funkcje (15.50) automatycznie spełniają relacje (15.45). Zauważmy, że w pierwszym z powyższych równań nie można skrócić funkcji $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, bowiem hamiltonian (15.43) zawiera operator $\vec{\mathbf{L}}^2$ działający na harmoniki sferyczne. W pozostałych dwóch, radialna funkcja falowa skracą się – operatory $\vec{\mathbf{L}}^2$ oraz L_3 działają wyłącznie na zmienne kątowe.

- Pozostaje rozwiązać równanie (15.51a) z hamiltonianem (15.43). Za jego pomocą będziemy poszukiwać radialnej funkcji falowej $R(r)$, a więc zależności od zmiennej r , bowiem zależność kątowa jest w pełni zawarta w harmonikach sferycznych.

15.3.2 Radialne równanie Schrödingera

Przystępujemy do realizacji ostatniego z powyższych punktów, rozważamy więc równanie

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(\vec{\mathbf{r}}) = E \Psi(\vec{\mathbf{r}}), \quad (15.52)$$

gdzie szukana funkcja falowa ma postać daną w (15.50). Podstawiając ją do (15.52) pamiętamy, jak operator \vec{L}^2 działa na harmoniki sferyczne (por. (15.46a)). Operacje różniczkowania względem zmiennej radialnej nie dotyczą harmonik sferycznych, które po prostu się skracają. A zatem łatwo otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)R}{2\mu r^2} + V(r)R = E R(r), \quad (15.53)$$

co stanowi tzw. radialne równanie Schrödingera. Użyliśmy w nim zwykłych pochodnych, a nie cząstkowych, bo funkcja $R(r)$ jest zależna tylko od jednej zmiennej. Jak wspominaliśmy, trzeba będzie uważnie przebadać zachowanie funkcji $R(r)$ w otoczeniu punktu $r = 0$. Podkreślimy także, że w równaniu radialnym (15.53) liczba kwantowa l jest parametrem, wobec tego w przestrzeni rozwiązań wydzielone są podprzestrzenie o ustalonym l . Co więcej, dla każdego l mamy $(2l+1)$ możliwych wartości liczby kwantowej m , która w (15.53) jawnie nie występuje. Oczekujemy więc, że energie – wartości własne hamiltonianu – zależeć będą od orbitalnej liczby kwantowej l , a także od pewnej innej liczby kwantowej, którą oznaczmy na razie przez α , a jej sens fizyczny trzeba będzie później ustalić. Podobną własność muszą mieć także funkcje $R(r)$. Dlatego piszemy $R(r) = R_{\alpha l}(r)$. Zgodnie z powyższymi uwagami równanie (15.53) można zapisać tak

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} R_{\alpha l}(r). \quad (15.54)$$

Człon różniczkowy można uprościć przyjmując funkcję radialną w postaci

$$R_{\alpha l}(r) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r). \quad (15.55)$$

Wówczas, po wykonaniu różniczkowania, dostajemy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{\alpha l}}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{d}{dr} \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) \right) \right] = \frac{1}{r} \frac{d^2 u_{\alpha l}}{dr^2}. \quad (15.56)$$

Wykorzystując tę zależność w równaniu (15.54) dostajemy równanie radialne dla funkcji $u_{\alpha l}(r)$. Skracając czynnik r^{-1} , otrzymujemy

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (15.57)$$

Przy uwzględnieniu dokonanych podstawić, pełna funkcja własna ma postać

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.58)$$

i jest numerowana przez trzy liczby kwantowe α, l, m . Liczby l i m są znane, natomiast liczbę α należy znaleźć (i nadać jej sens fizyczny).

Zauważmy, że równanie radialne (15.57) możemy zapisać

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \right] \varphi(r) = E_{\alpha l} \varphi(r) \quad (15.59)$$

gdzie

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad \text{przy czym} \quad r \geq 0, \quad (15.60)$$

jest tzw. efektywną energią potencjalną. Pamiętając, że (klasycznie rzecz biorąc) minus gradient z energii potencjalnej to siła, mamy

$$-\nabla \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu} \nabla \left(\frac{1}{r^2} \right) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^3} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right), \quad (15.61)$$

co oznacza, że przyczynek $\hbar^2 l(l+1)/(2\mu r^2)$ do energii potencjalnej ma charakter odpychający, jak to się czasem mówi – "centrifugalny".

15.3.3 Zachowanie się funkcji radialnych w $r = 0$

Zbadamy teraz jak zachowuje się funkcja $R(r)$ w otoczeniu $r = 0$. Rozważmy małą kulkę w otoczeniu punktu $r = 0$. Oczekujemy, że gęstość prądu prawdopodobieństwa przez taką sferę powinien znikać gdy $r \rightarrow 0$. Posługując się definicją (2.40) (we współrzędnych sferycznych) szacujemy prąd prawdopodobieństwa przez powierzchnię sferyczną. Nasze oczekiwanie zapisujemy w postaci

$$\left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial r} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) r^2 \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (15.62)$$

Czynnik r^2 pochodzi stąd, że pole powierzchni sfery jest proporcjonalne do kwadratu promienia sfery (stałe współczynniki pomineliśmy – przy oszacowaniach są one bez znaczenia). Co więcej, oczekujemy że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w $r = 0$, także powinno dążyć do zera, gdy objętość kulki dąży do zera. Zatem

$$|\Psi|^2 r^3 \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (15.63)$$

Powyższe dwa warunki mają oczywiście wpływ na kształt funkcji $R(r)$ wchodzącej do radialnego równania Schrödingera (15.54). Wykonując dla $R(r) = u(r)/r$ elementarne różniczkowania, lewą stronę warunku (15.62) zapisujemy jako

$$\left[\frac{u}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u^*}{r} \right) - \frac{u^*}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{u}{r} \right) \right] r^2 = u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr}. \quad (15.64)$$

Warunki (15.62), oraz (15.63) mają więc dla funkcji $u(r)$ postać

$$u \frac{du^*}{dr} - u^* \frac{du}{dr} \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0, \quad (15.65a)$$

$$|u|^2 r \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (15.65b)$$

Należy teraz zbadać ich konsekwencje dla rozwiązań równania radialnego (15.57). Do dalszych oszacowań przyjmijmy energię potencjalną w postaci $V(r) = \hbar^2 V_0 r^k / (2\mu)$. Wówczas równanie (15.57) (po pomnożeniu obustronnie przez $2\mu/\hbar^2$) przybiera kształt

$$-\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} u + V_0 r^k u = \frac{2\mu}{\hbar^2} E u. \quad (15.66)$$

Zażądamy teraz: $u = r^s$, przy czym s jest dowolną (na razie nieokreślona) liczbą. Przy takim założeniu mamy dalej (po skróceniu czynnika r^s)

$$\frac{-s(s-1) + l(l+1)}{r^2} + \frac{V_0}{r^2} r^{k+2} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}. \quad (15.67)$$

Jeśli $k \geq -2$, to dla bardzo małych r , dominuje pierwszy człon po lewej, drugi albo jest stały, albo zaniedbywalnie mały. Zatem asymptotycznie, dla r dążącego do zera, powinno być

$$-\frac{s(s-1) - l(l+1)}{r^2} \approx 0. \quad (15.68)$$

Łatwo zauważyc, że ten warunek jest spełniony dla dwóch możliwych wartości liczby s , a mianowicie

$$s_1 = -l, \quad \text{oraz} \quad s_2 = l+1. \quad (15.69)$$

Z powyższych rezultatów wynikają następujące wnioski. Równanie (15.66) jest drugiego rzędu, zatem jego rozwiązań (dla potencjału $V(r) \sim r^k$ przy $k > -2$) jest (w otoczeniu $r = 0$) kombinacją liniową

$$u(r) \sim C_1 r^{s_1} + C_2 r^{s_2} = C_1 r^{-l} + C_2 r^{l+1}. \quad (15.70)$$

Jednakże $u(r)$ musi spełniać także fizyczne warunki (15.65). Jest to możliwe tylko wtedy gdy $C_1 = 0$, bowiem l jest dowolną nieujemną liczbą całkowitą. Zatem rozwiązań r^{-l} musimy z przyczyn fizycznych odrzucić. Dopuszczalne fizycznie rozwiązania radialnego równania Schrödingera muszą spełniać

$$u(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (15.71)$$

Innymi słowy, w otoczeniu $r = 0$ funkcja radialna $R(r) = u(r)/r$ powinna się zachowywać jak

$$R(r) \sim \frac{u(r)}{r} \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} r^l. \quad (15.72)$$

Na uzyskane warunki nałożone na funkcję radialną można spojrzeć inaczej. Formalnie (czysto matematycznie) rzecz biorąc, równanie radialne (15.57) (lub (15.66) dopuszcza $r < 0$, co oczywiście jest niefizyczne. Możemy przyjąć $V(r) = \infty$ dla $r < 0$. Obszar ten jest niedostępny dla cząstki, a więc, zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 3, musi tam być $R(r) \equiv 0$. Ciągłość funkcji falowej wymaga, aby $R(r) \rightarrow 0$ dla $r \rightarrow 0_+$. Żądanie (15.72) zapewnia więc konieczną ciągłość.

15.4 Podsumowanie

W rozdziale tym badaliśmy układ dwóch cząstek o masach m_1 i m_2 oddziałujących za pośrednictwem pola centralnego i z energią potencjalną $V(|\vec{r}_{12}|)$. Dwucząstkowy hamiltonian

(15.22) opisuje te cząstki w laboratoryjnym układzie odniesienia. Posługując się analogią klasyczną dokonaliśmy transformacji do układu odniesienia związanego ze środkiem masy i otrzymaliśmy hamiltonian (15.23). Pozwoliło to wyodrębnić ruch układu jako całości. Środek masy porusza się ruchem jednostajnym, prostoliniowym. Funkcje falowe związane z ruchem względnym są wówczas rozwiązaniami równania Schrödingera (15.38). Po przejściu do współrzędnych sferycznych, stwierdziliśmy, że operatory orbitalnego momentu pędu \vec{L}^2 oraz L_z oraz hamiltonian (15.43) tworzą ZZOK. Poszukiwane funkcje falowe są jednocześnie funkcjami własnymi tych trzech operatorów. Dzięki temu funkcje te mają raz na zawsze ustaloną zależność od kątów. Ich postać jest następująca

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{\alpha lm}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{\alpha l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15.73)$$

gdzie liczby kwantowe l i m wynikają z kwantowej teorii orbitalnego momentu pędu.

Radialna funkcja falowa $u_{\alpha l}(r)$ spełni tzw. radialne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\alpha l}(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u_{\alpha l}(r) + V(r) u_{\alpha l}(r) = E u_{\alpha l}(r) \quad (15.74)$$

i ewidentnie zależy od kształtu energii potencjalnej. Liczba kwantowa α numeruje energie i musi być określona w konkretnych problemach. Może się zdarzyć, że α odpowiada widmu ciągłemu energii. Wówczas warunek ortogonalności funkcji radialnych ma postać

$$\int d^3r u_{\alpha l}^*(r) u_{\alpha' l'}(r) = \delta_{ll'} \delta(\alpha - \alpha'). \quad (15.75)$$

Jeśli energie przyjmują wartości dyskretne, to delta Diraca przechodzi w deltę Kroneckera. Istnienie całek powyższego typu zapewnia warunek zbieżności

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (15.76)$$

Aby dokładniej omówić istnienie całek rozważmy całkę normalizacyjną dla pełnej funkcji falowej $\Psi(\vec{r})$. Żądamy wówczas, aby spełniona była relacja

$$\int d^3r |\Psi(\vec{r})|^2 = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr |\Psi_{\alpha lm}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (15.77)$$

Ze względu na faktoryzację (15.73) możemy napisać

$$\int_0^\infty dr |u_{\alpha l}(r)|^2 \int d\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (15.78)$$

Harmoniki sferyczne są z definicji unormowane, więc w końcu dla funkcji radialnej mamy warunek

$$\int_0^\infty dr |u_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (15.79)$$

Żądanie (15.76) powoduje, że funkcja podcałkowa "dobrze" zachowuje się w okolicach $r = 0$. Oczywiście wymóg normalizacji wyklucza funkcje $u_{\alpha l}$ rozbieżne dla $r \rightarrow \infty$, z czym spotkaliśmy się już w poprzednich rozdziałach.

Wypiszmy jeszcze warunek normowania tzw. funkcji radialnej $R_{\alpha l}(r) = (1/r) u_{\alpha l}(r)$. Oczywiście w tym wypadku mamy

$$\int_0^\infty dr \ r^2 |R_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (15.80)$$

Na zakończenie zwracamy uwagę na dwa istotne punkty.

- Pełna funkcja falowa $\Psi_{\alpha lm}$ opisująca ruch względny dwóch cząstek oddziałujących siłami centralnymi zależy co najmniej od trzech indeksów – liczb kwantowych. Co najmniej, bo nie wiemy z góry jaki jest charakter liczby α , być może jest ona multiindeksem. Rozważane funkcje falowe są funkcjami własnymi operatorów H – hamiltonianu, całkowitego momentu pędu \vec{L}^2 oraz L_3 – rzutu momentu pędu na oś z . Funkcje $\Psi_{\alpha lm}$ odpowiadają wartościom własnym

$$\begin{aligned} E_{\alpha l} &= \text{energia;} \\ \hbar^2 l(l+1) &= \text{pełny moment pędu;} \\ \hbar m &= \text{rzut momentu pędu na oś } z. \end{aligned}$$

Naturalne jest więc nazwać: α – radialna liczba kwantowa (czasem główna). l i m to orbitalna i magnetyczna liczba kwantowa (nazewnictwo z teorii momentu pędu). Część kątowa funkcji falowej to harmoniki sferyczne, które nie zależą w żaden sposób od kształtu energii potencjalnej (pod warunkiem, że jest on sferycznie symetryczny).

- Energie $E_{\alpha l}$, czyli wartości własne hamiltonianu nie zależą od magnetycznej liczby kwantowej m . Dla konkretnych (ustalonych) liczb α i l mamy więc $(2l+1)$ różnych funkcji falowych odpowiadających tej samej energii (bo tyle różnych wartości może przyjmować magnetyczna liczba kwantowa m). Funkcje te są oczywiście wzajemnie ortogonalne, jako różne funkcje własne operatora L_3 . A zatem energie $E_{\alpha l}$ są co najmniej $g_{\alpha l} = (2l+1)$ -krotnie zdegenerowane. Jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikającym z symetrii sferycznej energii potencjalnej $V(r)$. Inne degeneracje, związane z liczbami kwantowymi α i l mogą też mieć miejsce, ale nie muszą. Zależy to konkretnego problemu. Te dodatkowe degeneracje bywają więc zwane przypadkowymi, bowiem różna jest sytuacja w różnych przypadkach.

* *

Rozdział 16

Atom wodoropodobny

UWAGA : W rozdziale tym traktujemy elektron jako cząstkę bezspinową. Innymi słowy, nie bierzemy pod uwagę faktu, że elektron posiada spin $1/2$. W następnej części wykładu rozważymy znaczenie spinu i omówimy jak jego uwzględnienie modyfikuje otrzymane tutaj rezultaty.

16.1 Wprowadzenie

Atom składa się z jądra i elektronów. Jako całość jest elektrycznie obojętny, ładunek jądra i chmury elektronowej wzajemnie się znoszą. Jądro tworzą protony i neutrony, które są zwane hadronami, bowiem są związane siłami jądrowymi (oddziaływaniem silnym, którego natury i własności nie będziemy tu omawiać). Masy protonu i neutronu wynoszą odpowiednio

$$m_P = 1.672 * 10^{-27} \text{ kg}, \quad m_N = 1.675 * 10^{-27} \text{ kg.} \quad (16.1)$$

Masę jądra atomowego można w przybliżeniu oszacować ze wzoru

$$M = (A - Z)m_N + Zm_P, \quad (16.2)$$

gdzie A – liczba masowa, Z – liczba atomowa (ładunek jądra). Masa jądra jest, w rzeczywistości nieco mniejsza niż M wynikająca ze wzoru (16.2). Wiąże się to z tzw. defektem masy obecnym ze względu na energię wiązania nukleonów w jądrze. Masa elektronu wynosi

$$m_e = 9.1 * 10^{-31} \text{ kg,} \quad (16.3)$$

blisko 2000 razy mniej niż masa protonu lub neutronu. Masa zredukowana elektronu w atomie

$$\mu = \frac{Mm_e}{M + m_e} = m_e \frac{1}{1 + m_e/M} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{M} \right), \quad (16.4)$$

niewiele się różni od masy elektronu. Rozmiary jądra atomowego są około 5 rzędów wielkości mniejsze niż rozmiary atomu jako całości.

Rozważymy tu model atomu złożonego z punktowego jądra o masie M i ładunku Ze oraz z jednego elektronu o masie m_e i ładunku $-e$, gdzie e oznacza ładunek elementarny $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$. Jądro jest źródłem coulombowskiego pola elektrycznego, więc energia potencjalna odzajływania elektron – jądro dana jest wzorem

$$V(r) = -\frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (16.5)$$

Mamy tu więc układ dwóch ciał, które oddziałują za pośrednictwem potencjału centralnego. Rezultaty poprzedniego rozdziału mogą więc z powodzeniem być zastosowane do opisu takiego atomu, który nazwiemy wodoropodobnym. Założymy, że atom jako całość spoczywa (tzn. jego środek masy jest nieruchomy, co zresztą nie ma tu większego znaczenia). Ruch względny elektronu (względem środka masy, praktycznie pokrywającego się z jądem atomu) opiszemy za pomocą hamiltonianu

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{\beta}{r}, \quad (16.6)$$

co jak wiemy, sprowadzi się do analizy odpowiedniego radialnego równania Schrödingera.

16.2 Stabilność atomu

16.2.1 Dyskusja klasyczna

Zanim przejdziemy do kwantowo-mechanicznego opisu atomu wodoru wróćmy na chwilę do modelu klasycznego. W modelu tym elektron krąży po orbicie (dla prostoty kołowej) wokół jądra atomowego. Siła Coulomba jest siłą dośrodkową, zatem

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{\beta}{r^2}, \quad (16.7)$$

gdzie v – względna prędkość elektronu, zaś r promień orbity. Obliczając odpowiedni pęd elektronu $p = \mu v$ znajdujemy jego energię kinetyczną

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\beta}{2r}. \quad (16.8)$$

Wobec tego całkowita energia elektronu w klasycznym atomie to

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{\beta}{2r} - \frac{\beta}{r} = -\frac{\beta}{2r}. \quad (16.9)$$

Energia E_{tot} nie jest ograniczona z dołu, bo r może być dowolnie małe. Elektron porusza się po orbicie kołowej z przyspieszeniem (dośrodkowym). Elektrodynamika klasyczna mówi, że przyspieszający ładunek emituje fale elektromagnetyczne. Fale te unoszą energię, którą traci elektron. Energia elektronu (ujemna) coraz bardziej maleje, więc r maleje. Elektron

na orbicie o promieniu r jest niestabilny i w końcu spada na jądro. A więc w modelu klasycznym rozmiary atomu powinny być takie same jak rozmiary jądra. Stwierdzenia te są ewidentnie sprzeczne z doświadczeniem. Rozmiary atomu są o kilka rzędów wielkości większe niż jądra (wskazuje na to słynne doświadczenie Rutherforda). Widzimy więc, że fizyka klasyczna nie może poprawnie opisać struktury atomu.

16.2.2 Dyskusja kwantowo-mechaniczna

Mechanika kwantowa pozwala przeprowadzić proste oszacowania wskazujące, że atom jest stabilny. Pęd elektronu i jego odległość od jądra są scharakteryzowane odpowiednimi wartościami oczekiwanyymi $\langle p \rangle$ oraz $\langle r \rangle$. Obie te średnie możemy (z grubsza) przyjąć za charakterystyki rozmycia obu wielkości, które muszą spełniać zasadę nieoznaczoności

$$\langle p \rangle \langle r \rangle \geq \hbar \quad \Rightarrow \quad \langle p \rangle \geq \frac{\hbar}{\langle r \rangle}. \quad (16.10)$$

Oszacowanie to pozwala stwierdzić, że energia kinetyczna elektronu

$$\langle E_{kin} \rangle \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2\mu} \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2}. \quad (16.11)$$

Szacując z kolei średnią energię całkowitą, mamy

$$\langle E_{tot} \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r \rangle^2} - \frac{\beta}{\langle r \rangle}. \quad (16.12)$$

bowiem $\langle E_{kin} \rangle$ zastąpiliśmy (zgodnie z (16.11) czymś mniejszym. Podkreślimy, że prowadzimy tu jedynie oszacowania rzędów wielkości, a nie ścisłe obliczenia (np. szacujemy $1/r$ jako $1/\langle r \rangle$, a nie ścisłe przez $\langle r^{-1} \rangle$). Zbadajmy teraz dokładniej prawą stronę nierówności (16.12). Wprowadźmy w tym celu funkcję

$$f(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu x^2} - \frac{\beta}{x}. \quad (16.13)$$

Nietrudno sprawdzić, że funkcja ta ma minimum, bowiem

$$f'(x) = \frac{\beta}{x^2} - \frac{\hbar^2}{\mu x^3} = 0, \quad \text{dla} \quad x = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}. \quad (16.14)$$

Wartość minimalna tej funkcji to

$$f_{min} = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (16.15)$$

Jeśli więc w (16.12) zastąpimy prawą stronę jej minimalną wartością f_{min} , to nierówność będzie "tym bardziej" prawdziwa. Mamy więc oszacowanie

$$\langle E_{tot} \rangle \geq -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (16.16)$$

Otrzymana konsekwencja zasady nieoznaczoności orzeka, że energia całkowita elektronu w atomie jest ograniczona z dołu. Elektron nie może stracić dowolnie dużej energii, a więc nie może spaść na jądro. Mechanika kwantowa, w przeciwieństwie do klasycznej, zapewnia stabilność atomu. Co więcej, minimalizacja prawej strony nierówności (16.12) zachodzi dla

$$\langle r \rangle = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (16.17)$$

co stanowi oszacowanie rozmiarów atomu gdy elektron ma minimalną energię. Mechanika kwantowa wyjaśnia stabilność atomu na podstawie prawa przyrody jakim jest zasada nieoznaczoności. Zdziwiający natomiast jest fakt, że oszacowanie (16.16) energii elektronu dokładnie pokrywa się ze ścisłe obliczoną energią jonizacji (energią najniższego poziomu energetycznego). Oszacowanie $\langle r \rangle$ dane w (16.17) także jest bliskie ścisłemu wynikowi.

Przechodzimy teraz do pełnej dyskusji kwantowo-mechanicznej, która w pełni potwierdzi otrzymane tu oszacowania.

16.3 Kwantowo-mechaniczna teoria atomu wodoropodobnego

16.3.1 Równanie radialne – dyskusja własności

Równanie radialne dla atomu wodoropodobnego

W przypadku kwantowo-mechanicznym, energia potencjalna elektronu w polu coulombowskim jądra jest dana wzorem (16.5). Jest to potencjał sferycznie symetryczny (centralny) i zachowuje się jak r^k , $k \geq -2$. Zgodnie z ogólną teorią przedstawioną w rozdziale 15 możemy od razu stwierdzić (patrz (15.73)), że rozwiązania równania Schrödingera w reprezentacji położeniowej są postaci

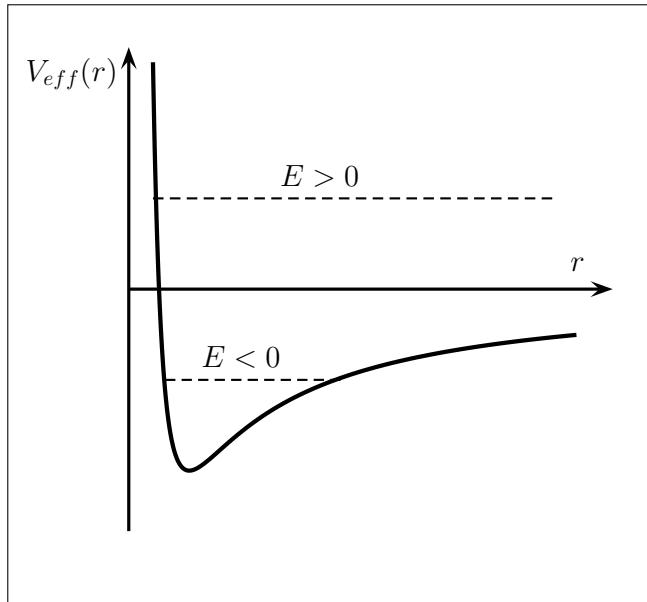
$$\psi_{\alpha l m} = R_{\alpha l}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi), \quad = \frac{1}{r} u_{\alpha l}(r) Y_{l m}(\theta, \varphi), \quad (16.18)$$

przy czym, funkcja radialna $u_{\alpha l}(r)$ spełnia radialne równanie Schrödingera (15.74), które po podstawieniu coulombowskiej energii potencjalnej, ma następujący kształt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\beta}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = E_{\alpha l} u_{\alpha l}(r). \quad (16.19)$$

Przypomnijmy ponadto, że orbitalna liczba kwantowa l jest nieujemną liczbą całkowitą, zaś dla danego l magnetyczna liczba kwantowa przyjmuje $(2l+1)$ różnych wartości całkowitych od $-l$ do l . Co więcej (patrz (15.76)), funkcja $u_{\alpha l}(r)$ w otoczeniu $r = 0$ zachowuje się jak

$$u_{\alpha l}(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (16.20)$$



Rys. 16.1: Szkic klasycznego potencjału efektywnego w atomie wodoropodobnym.

Liczba kwantowa α jest na razie bliżej nieokreślona i wyniknie z rozwiązania równania radialnego. Ponadto, zgodnie z (15.79), mamy warunek normowania

$$\int_0^\infty dr |u_{\alpha l}(r)|^2 = 1. \quad (16.21)$$

Widmo hamiltonianu

Klasyczny przyciągający potencjał coulombowski jest zmodyfikowany przez tzw. człon centryfugalny tak, że ruch ciała zachodzi w potencjale efektywnym (por. (15.60))

$$V_{eff}(r) = -\frac{\beta}{r} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}, \quad (16.22)$$

gdzie \vec{L} jest momentem pędu względem środka masy. Moment pędu jest w polu centralnym zachowany, bowiem komutuje z hamiltonianem (patrz (15.44)), więc drugi człon w (16.22) ma, dla małych odległości, charakter dominujący. Dla dużych r dominuje natomiast przyciągający człon coulombowski. W rezultacie potencjał efektywny ma minimum, co można w elementarny sposób sprawdzić, badając funkcję $V_{eff}(r)$. Typowy kształt takiego potencjału efektywnego przedstawiony jest na rys.(16.1), z którego jednak nie należy wyciągać żadnych wniosków ilościowych.

Wracamy teraz do dyskusji przypadku kwantowego. Można wykazać, że widmo (zbiór energii $E_{\alpha l}$) składa się z części dyskretnej i części ciągłej. Wynika to z następującego rozumowania. Dla energii $E > 0$ ruch klasyczny jest nieograniczony przestrzennie. W rezultacie, równanie radialne ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania dla $E > 0$ takie, że widmo energii jest ciągłe. Wówczas odpowiednie funkcje falowe (typu zbliżonego do fal

płaskich, patrz dyskusja pod koniec rozdziału 3) są nienormowalne w kwadracie, więc trzeba je normować do delty Diraca. Z drugiej strony, dla $E < 0$, ruch klasyczny jest ograniczony. Dla tego przypadku równanie radialne (16.19) ma fizycznie dopuszczalne rozwiązania tylko dla dyskretnych wartości $E_{\alpha l}$, zaś funkcje własne są normowalne jak zwykłe do jedynki.

16.3.2 Rozwiążanie równania radialnego

Zamiana zmiennych w równaniu radialnym

W świetle powyższych uwag przechodzimy do dyskusji równania radialnego (16.19). Mnożymy je stronami przez czynnik $-2\mu/\hbar^2$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu\beta}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{r} \right] u_{\alpha l}(r) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} u_{\alpha l}(r). \quad (16.23)$$

Chcemy teraz pozbyć się współczynnika przy $1/r$ w operatorze po lewej. W tym celu wprowadzamy zmienną ρ w następujący sposób

$$\rho = \frac{\mu\beta}{\hbar^2} r, \quad \Rightarrow \quad r = \frac{\hbar^2}{\mu\beta} \rho. \quad (16.24)$$

Nietrudno sprawdzić, że zmienna ρ jest bezwymiarowa. Następnie zamieniamy zmienne w operatorze różniczkowaniu

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = \left(\frac{\mu\beta}{\hbar^2} \right) \frac{d}{d\rho}, \quad (16.25a)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} \frac{d}{dr} = \left(\frac{\mu\beta}{\hbar^2} \right)^2 \frac{d^2}{d\rho^2}, \quad (16.25b)$$

Wykorzystujemy powyższe podstawienia w równaniu radialnym (16.23), po elementarnych przekształceniach dostajemy

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) = -\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{\mu\beta} \right)^2 u_{\alpha l}(\rho). \quad (16.26)$$

Uporządkujmy współczynnik po prawej stronie

$$\frac{2\mu E_{\alpha l}}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{\mu\beta} \right)^2 = \frac{2\hbar^2}{\mu\beta^2} E_{\alpha l}. \quad (16.27a)$$

Wprowadźmy teraz oznaczenie (wielkość o wymiarze energii)

$$E_I = \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (16.27b)$$

Sens i znaczenie tej wielkości omówimy dalej. Zwróćmy jednak uwagę, że wielkość ta jest identyczna z minimalną energią (16.16) uzyskaną poprzez zastosowanie zasady nieoznaczoności. Nasze równanie radialne w zmiennej ρ ma więc postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right] u_{\alpha l}(\rho) + \frac{E_{\alpha l}}{E_I} u_{\alpha l}(\rho) = 0. \quad (16.28)$$

W jego dalszej analizie ograniczymy się do rozwiązań z ujemnymi energiami własnymi $E_{\alpha l} < 0$, a więc do widma dyskretnego (które zresztą otrzymamy). Dlatego możemy wprowadzić pomocniczy parametr dodatni

$$\lambda_{\alpha l}^2 = -\frac{E_{\alpha l}}{E_I} > 0, \quad (16.29)$$

co pozwala zapisać równanie radialne jako

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{\alpha l}^2 \right] u_{\alpha l}(\rho) = 0, \quad (16.30)$$

Przypomnijmy, że funkcja radialna (po zamianie zmiennej) musi spełniać warunek (16.20), tj. zbiegać do zera przy $\rho \rightarrow 0$.

Uwagi notacyjne

Zanim przejdziemy do dyskusji powyższego równania radialnego, poczynimy pewne uwagi dotyczące notacji i oznaczeń.

Mnożnik $\hbar^2/\mu\beta$ wprowadzony w drugiej z relacji (16.24) ma wymiar długości. Rozpiszmy go jawnie

$$\frac{\hbar^2}{\mu\beta} = \frac{\hbar^2}{\mu Ze^2} \cdot 4\pi\varepsilon_0. \quad (16.31)$$

Wprowadzamy teraz wielkość (o wymiarze długości)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \cdot 4\pi\varepsilon_0, \quad (16.32)$$

która nazwiemy promieniem Bohra. Wiązając dwie powyższe relacje z 16.24), możemy napisać

$$\frac{\hbar^2}{\mu\beta} = \frac{a_0}{Z} \implies \rho = \frac{Z r}{a_0}. \quad (16.33)$$

Powyższe relacje przydadzą się w dalszej dyskusji.

Rozważmy teraz wielkość (o wymiarze energii) wprowadzoną w (16.27b).

$$E_I = \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\mu\beta}{\hbar^2} = \frac{\beta}{2a_0} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{2a_0}, \quad (16.34)$$

co wynika z poprzednich relacji. Te uwagi notacyjne przydadzą się nam w dalszej dyskusji. Warto wyprowadzić jeszcze jedną relację. Mianowicie z (16.32) mamy

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = \frac{\hbar^2}{\mu a_0}. \quad (16.35)$$

Wobec tego, z (16.34) wynika, że

$$E_I = Z \cdot \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}, \quad (16.36)$$

co też się nam dalej przyda.

Uwzględnienie zachowania asymptotycznego

Wracamy do równania radialnego (16.30). Będziemy teraz postępować podobnie jak w przypadku oscylatora harmonicznego w rozdziale 7 (patrz relacje (7.27)–(7.33)). A mianowicie, przeprowadzimy jakościową dyskusję rozwiązania równania radialnego dla dużych $\rho \gg 1$. Dla takich ρ człony ρ^{-1} i ρ^{-2} przestają odgrywać znaczącą rolę. A więc asymptotycznie, równanie to redukuje się do

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda_{\alpha l}^2 \right] u_{\alpha l}(\rho) \approx 0. \quad (16.37)$$

Rozwiązaniem tego równania (równanie różniczkowe klasycznego oscylatora z urojoną częstością) jest

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(\pm \rho \lambda_{\alpha l}). \quad (16.38)$$

Jest to oczywiście rozwiązanie przybliżone (człony proporcjonalne do ρ^{-1} i ρ^{-2} zaniedbaliśmy) dla dostatecznie dużych ρ . Funkcja radialna $u_{\alpha l}(\rho)$, zgodnie z ogólnymi regułami postępowania przy potencjałach centralnych, musi być unormowana do jedności. A więc rozwiązanie asymptotyczne ze znakiem $+$ w eksponencie musimy odrzucić jako nienormowalne, a tym samym fizycznie nie do przyjęcia. Szukać więc będziemy rozwiązania równania radialnego (16.30) w postaci

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho \lambda_{\alpha l}) f_{\alpha l}(\rho), \quad (16.39)$$

gdzie nowa, nieznana funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi zostać znaleziona. Zanim przejdziemy do kolejnych kroków rozwiązania równania radialnego przypominamy warunek (16.20). Ze względu na nasz postulat łatwo widać, że funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ musi spełniać analogiczny warunek

$$f_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow[\rho \rightarrow 0]{} 0, \quad (16.40)$$

bowiem czynnik wykładniczy dąży do jedynki, gdy $\rho \rightarrow 0$. Zwróćmy jeszcze uwagę, że wyróżniamy tu $\exp(-\rho \lambda_{\alpha l})$, ale formalnie nie odrzucamy rozwiązań z plusem, tj. $\exp(+\rho \lambda_{\alpha l})$, "siedzi" ono na razie ukryte w funkcji $f_{\alpha l}$. Trzeba je będzie zidentyfikować i przy końcu obliczeń odrzucić jako niecałkowalne. Postulat (16.39) musimy teraz wstawić do równania (16.30) i znaleźć odpowiednie równanie dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$.

Krok polegający na obliczeniu drugiej pochodnej funkcji $u_{\alpha l}$ danej postulatem (16.39) opuszczamy, (proste ćwiczenie z różniczkowania). Po podstawieniu do (16.30), człon wykładniczy uprości się. W rezultacie otrzymamy równanie tylko dla funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$, które ma postać

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - 2\lambda_{\alpha l} \frac{d}{d\rho} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_{\alpha l}(\rho) = 0. \quad (16.41)$$

Rozwiązańe przez szereg potęgowy

Aktualną sytuację rachunkową warto porównać z obliczeniami dotyczącymi oscylatora harmonicznego. Postulat (16.39) jest w pełnej analogii do (7.31), a równanie (16.41) odpowiada równaniu (7.35). W przypadku oscylatora argumentowaliśmy, że warunek normowania implikuje, iż poszukiwana funkcja pomocnicza musi być wielomianem. Podobną argumentacją można posłużyć się również w przypadku równania radialnego (16.41). Funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ faktycznie powinna być wielomianem. Tym razem jednak nie będziemy opierać się na "zgadywance", choćby i umotywowanej. Zastosujemy tutaj dość ogólną (i ścisłą) metodę rozwiązywania równań różniczkowych. Będziemy poszukiwać rozwiązań równania (16.41) w postaci szeregu potęgowego

$$f_{\alpha l}(\rho) = \rho^s \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s} \quad (16.42)$$

Czynnik ρ^s wynika stąd, że musi być spełniony warunek (16.40), który mówi, że szereg nie może rozpoczynać się od wyrazu wolnego. Ponadto, wspomniany warunek sprawia, że oczekujemy $s > 0$. Co więcej, sensowne jest przyjąć $C_0 \neq 0$, więc zerowy składnik szeregu to $C_0 \rho^s$. Wykonując różniczkowania obliczamy pierwszą i drugą pochodną funkcji $f_{\alpha l}(\rho)$ przedstawionej za pomocą szeregu. Wyniki, wraz z określeniem (16.42) podstawiamy do równania radialnego (16.41) otrzymując

$$\begin{aligned} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s)(q+s-1) C_q \rho^{q+s-2} - 2\lambda_{\alpha l} \sum_{q=0}^{\infty} (q+s) C_q \rho^{q+s-1} \\ + 2 \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-1} - l(l+1) \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^{q+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (16.43)$$

W równaniu tym grupujemy wyrazy z jednakowymi potęgami zmiennej ρ , czyli pierwszy i ostatni oraz dwa pozostałe. Dostajemy

$$\begin{aligned} \sum_{q=0}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (16.44)$$

Z pierwszego szeregu wyodrębniamy wyraz z numerem $q = 0$. Mamy więc

$$\begin{aligned} [s(s-1) - l(l+1)] C_0 \rho^{s-2} \\ + \sum_{q=1}^{\infty} [(q+s)(q+s-1) - l(l+1)] C_q \rho^{q+s-2} \\ + \sum_{q=0}^{\infty} 2[1 - \lambda_{\alpha l}(q+s)] C_q \rho^{q+s-1} = 0. \end{aligned} \quad (16.45)$$

W trzecim członie eliminujemy $q = 0$ przez podstawienie $q' = q + 1$, więc $q = q' - 1$, przy czym $q' = 1, 2, \dots$. Przepisujemy równanie (16.45) z przenumerowanym ostatnim

członem i otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \left[s(s-1) - l(l+1) \right] C_0 \rho^{s-2} \\ & + \sum_{q=1}^{\infty} \left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1) \right] C_q \rho^{q+s-2} \\ & + \sum_{q'=1}^{\infty} 2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q'-1+s) \right] C_{q'-1} \rho^{q'+s-2} = 0. \end{aligned} \quad (16.46)$$

Dwa pozostałe szeregi różnią się jedynie nazwą indeksu sumowania, możemy więc opuścić prim i połączyć oba szeregi. Dostajemy wówczas

$$\begin{aligned} & \left[s(s-1) - l(l+1) \right] C_0 \rho^{s-2} \\ & + \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ \left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1) \right] C_q \right. \\ & \quad \left. + 2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q-1+s) \right] C_{q-1} \right\} \rho^{q+s-2} = 0, \end{aligned} \quad (16.47)$$

które musi być spełnione dla każdego ρ . Ponieważ z założenia $C_0 \neq 0$, więc powyższe równanie jest równoważne następującej parze równań

$$s(s-1) - l(l+1) = 0. \quad (16.48a)$$

$$\left[(q+s)(q+s-1) - l(l+1) \right] C_q = -2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q-1+s) \right] C_{q-1}, \quad (16.48b)$$

Pierwsze z nich wynika z pierwszej linii równania (16.47), a drugie z żądania znikania współczynników szeregu, przy czym obowiązuje ono (o czym trzeba pamiętać) dla $q \geq 1$. Równanie (16.48b) jest związkiem rekurencyjnym (pozwala obliczyć C_q jeśli znamy C_{q-1}). W relacji tej C_0 pełni (na razie) rolę stałej dowolnej, którą później wyznaczymy. Teraz z równania (16.48a) mamy

$$s^2 - s - l(l+1) = 0. \quad (16.49)$$

Jest to warunek, który już badaliśmy (patrz (15.68) przy ogólnym równaniu radialnym, a zatem

$$s_1 = l+1, \quad s_2 = -l. \quad (16.50)$$

W ogólnym kontekście mówiliśmy, że pierwiastek $s_2 = -l$ trzeba odrzucić, bowiem nie zapewnia on właściwego zachowania funkcji radialnej w otoczeniu zera. I teraz postępujemy podobnie odrzucając to rozwiązanie, co zresztą jest zgodne z oczekiwaniem $s > 0$, wynikłym z dyskusji szeregu (16.42). Wybieramy, jako fizyczne, jedynie

$$s = s_1 = l+1. \quad (16.51)$$

Skoro więc wykładnik s jest już określony, to wstawiamy go do równania (16.48b), które przyjmuje postać

$$\left[(q+l+1)(q+l) - l(l+1) \right] C_q = -2 \left[1 - \lambda_{\alpha l}(q+l) \right] C_{q-1}. \quad (16.52)$$

Wymnażając i upraszczając mamy w końcu

$$q (q + 2l + 1) C_q = - 2 [1 - \lambda_{\alpha l}(q + l)] C_{q-1}. \quad (16.53)$$

Stąd oczywiście wynika związek rekurencyjny

$$C_q = - 2 \frac{1 - \lambda_{\alpha l}(q + l)}{q (q + 2l + 1)} C_{q-1}, \quad \text{przy czym } q \geq 1. \quad (16.54)$$

Traktując stałą $C_0 \neq 0$ za znaną możemy więc zbudować cały szereg. Wobec tego zgodnie z (16.39), (16.42) oraz z (16.51) przedstawiamy poszukiwaną funkcję radialną w postaci sfaktoryzowanej

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho \lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{\infty} C_q \rho^q, \quad (16.55)$$

gdzie zmienna ρ związana jest ze współrzędną radialną zgodnie z relacją (16.24). Funkcja ta ewidentnie spełnia warunek $u_{\alpha l}(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} 0$. Problem więc sprowadza się do wyznaczenia C_0 i do analizy uzyskanej relacji rekurencyjnej.

16.3.3 Dyskusja rekurencji i kwantowanie energii

Na podstawie jakościowej argumentacji (i dzięki analogii z oscylatorem harmonicznym) przewidywaliśmy, że funkcja $f_{\alpha l}(\rho)$ przedstawiona szeregiem (16.55) będzie wielomianem. Na razie nie mamy żadnych przesłanek pozwalających "urwać" nieskończony szereg i zredukować go do wielomianu. Trzeba więc zbadać wyrazy szeregu dla dużych wartości zmiennej ρ – one bowiem determinują normowalność. Z drugiej strony przy dużych ρ istotne są wysokie potęgi, czyli $q \gg 1$. Przeprowadzimy więc odpowiednią dyskusję.

Współczynniki szeregu będącego rozwiązaniem naszego równania radialnego spełniają relację rekurencyjną (16.54). Parametr $\lambda_{\alpha l}$ jest, ogólnie rzecz biorąc, dowolną liczbą rzeczywistą (jej kwadrat jest proporcjonalny do wartości własnej energii). Wobec tego licznik relacji rekurencyjnej jest na ogół różny od zera dla dowolnego całkowitego q . Dla dostatecznie dużych q możemy dokonać przybliżeń w związkach rekurencyjnych. Przede wszystkim zaniedbamy jedynki w liczniku i mianowniku, zatem

$$\tilde{C}_q \approx 2 \frac{\lambda_{\alpha l}(q + l)}{q (q + 2l)} \tilde{C}_{q-1}, \quad \text{dla } q \gg 1. \quad (16.56)$$

gdzie zmieniliśmy nieco notację (bo dokonujemy oszacowań). Kolejne przybliżenie (dla niezbyt wielkich l , czyli dla $q \gg l$) polega na zaniedbaniu liczb l w obu nawiasach, co prowadzi do

$$\tilde{C}_q \approx \frac{2\lambda_{\alpha l}}{q} \tilde{C}_{q-1}, \quad \text{dla } q \gg 1. \quad (16.57)$$

Założymy, że obowiązuje powyższa relacja. Za pomocą indukcji matematycznej można wykazać dość oczywisty wniosek

$$\tilde{C}_q = \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} \tilde{C}_0. \quad (16.58)$$

Przybliżone w ten sposób współczynniki zastosujemy tworząc szereg potęgowy. Odpowiada to rozwinięciu funkcji

$$\sum_{q=0}^{\infty} \tilde{C}_q \rho^q = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(2\lambda_{\alpha l})^q}{q!} \tilde{C}_0 \rho^q = \tilde{C}_0 \exp(2\lambda_{\alpha l} \rho) \quad (16.59)$$

Porównując ten wynik z funkcją radialną (16.55) widzimy, że jeśli licznik relacji rekurencyjnej (16.54) nie znika, to dla dużych ρ , gdy odgrywają rolę przede wszystkim duże liczby q , funkcja radialna zaczyna się zachowywać jak

$$u_{\alpha l}(\rho) \approx C_0 \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \exp(2\rho\lambda_{\alpha l}), \quad (16.60)$$

co jako niecałkowalne, jest fizycznie niedopuszczalne. Zauważmy, że analizując asymptotyczne zachowanie $u_{\alpha l}(\rho)$ wspomnialiśmy, że przy faktoryzacji (16.39) nie ginie rozwiązanie zachowujące się jak $\exp(+\rho\lambda_{\alpha l})$. Właśnie się nam pojawiło z powrotem.

Aby zapewnić normowanie musimy odrzucić te rozwiązania, które dają szeregi nieskończone. A zatem w relacji rekurencyjnej musi się tak zdarzyć, że dla pewnego q licznik znika

$$\bigvee_{q=k \in \mathbb{N}} \lambda_{\alpha l}(q+l) - 1 = 0. \quad (16.61)$$

Wówczas z relacji (16.54) wynika, że współczynnik $C_k = 0$. Na mocy rekurencji wszystkie następne współczynniki $C_{k+p} = 0$, ostatnim niezerowym współczynnikiem jest C_{k-1} . Szerug się urywa i zgodnie z intuicyjnymi przewidywaniami staje się wielomianem zmiennej ρ . Funkcja radialna przyjmie postać

$$u_{\alpha l}(\rho) = \exp(-\rho\lambda_{\alpha l}) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (16.62)$$

i tym samym jest całkowalna w kwadracie, czyli normowalna. Wynika to stąd, że funkcja wykładnicza "wygasza" wielomian dowolnego (skończonego) stopnia.

Musi więc istnieć taka liczba całkowita $k \geq 1$ (bo $q \geq 1$), że

$$\lambda_{\alpha l}(k+l) - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\alpha l} = \frac{1}{k+l}. \quad (16.63)$$

Według wprowadzonego oznaczenia (16.29) otrzymujemy

$$\lambda_{\alpha l} = \sqrt{-\frac{E_{\alpha l}}{E_I}} = \frac{1}{k+l}, \quad \text{dla } k \geq 1. \quad (16.64)$$

Uzyskany rezultat jest równoważny kwantowaniu energii – wartości własnych radialnego równania Schrödingera. Utożsamiając nieokreślona dotąd liczbę kwantową α z dodatnią liczbą całkowitą k , możemy napisać

$$E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}, \quad \text{dla } k \geq 1 \quad \text{oraz} \quad l \geq 0. \quad (16.65)$$

Jedynie energie spełniające powyższy warunek prowadzą do fizycznie akceptowalnych (normowalnych) rozwiązań. Wszystkie inne energie dają rozwiązania nienormowalne – fizycznie nie do przyjęcia.

Wykorzystując dalej warunek (16.63) i kładąc $\alpha = k$ zapisujemy radialną funkcję falową (16.62)

$$u_{kl}(\rho) = \exp\left(-\frac{\rho}{k+l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (16.66)$$

Ponadto, związek rekurencyjny (16.54) pozwalający wyliczyć współczynniki wielomianów przybiera postać

$$C_q = -2 \frac{1 - \frac{q+l}{k+l}}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad \text{dla } q \geq 1, \quad (16.67)$$

gdzie współczynnik C_0 gra rolę stałej dowolnej, która zostanie wyznaczona poprzez normowanie (16.21). Widzimy także, że dla $q < k$ licznik różni się od zera, zaś dla $q = k$ znika i tym samym $C_q = 0$ dla $q \geq k$.

Warto przypomnieć, że z podobną sytuacją zetknęliśmy się przy dyskusji energii własnych oscylatora. Zażądaliśmy tam, aby pomocnicze funkcje były wielomianami. Równanie Schrödingera sprowadziliśmy do równania Hermite'a (7.37), co pociągnęło za sobą warunek kwantowania energii (7.38). W przypadku radialnego równania Schrödingera dla atomu wodoropodobnego wykazaliśmy bezpośrednim rachunkiem, że nieskończony szereg musi się urywać – prowadzić do wielomianów. Jeśli tak nie jest, to odpowiednie funkcje są nienormowalne – niedopuszczalne fizycznie. Rozwiązania sensowne fizycznie istnieją pod warunkiem, że spełnione jest żądanie (16.65) – energie własne są skwantowane. Intuicyjne argumenty użyte przy badaniu oscylatora zostały tu zastąpione ścisłym rozumowaniem, które doprowadziło nas do rozwiązań "skwantowanych".

16.4 Dyskusja uzyskanych rezultatów

16.4.1 Poziomy energetyczne. Główna liczba kwantowa

Rozwiązujejąc równanie radialne stwierdziliśmy, że fizycznie sensowne funkcje falowe istnieją pod warunkiem, że dozwolone energie są skwantowane

$$E_{kl} = -\frac{E_I}{(k+l)^2}, \quad k \geq 1, \quad l \geq 0. \quad (16.68)$$

Minimalna energia (energia najniższego poziomu energetycznego) odpowiada liczbom $k = 1$ oraz $l = 0$, czyli $E_{10} = -E_I$. Energia ta jest ujemna, bowiem elektron i jądro tworzą układ związkany. Aby zerwać wiązanie, czyli zjonizować atom, trzeba dostarczyć do atomu energię E_I – stąd nazwa – energia jonizacji. Zauważmy, że według oznaczenia (16.27b)

mamy

$$E_{10} = -E_I = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (16.69)$$

Wracamy do dyskusji warunku kwantowania (16.68). Dla ustalonego, całkowitego l , mamy nieskończenie wiele poziomów energetycznych, bowiem $k = 1, 2, \dots$. Każdy poziom jest przynajmniej $(2l + 1)$ -krotnie zdegenerowany. Wynika to stąd, że (dla ustalonego l) magnetyczna liczba kwantowa m numerująca harmoniki sferyczne występujące w funkcji falowej przyjmuje właśnie tyle wartości. Z rozdziału 15 wiemy, że jest to degeneracja o charakterze zasadniczym, wynikająca z symetrii sferycznej potencjału coulombowskiego. Występuje tu jednak również degeneracja przypadkowa, a mianowicie jest tak wtedy, gdy $k + l = k' + l'$.

W przypadku atomu wodoropodobnego energia nie zależy oddziennie od liczb kwantowych k i l , lecz zawsze od ich sumy. Ponieważ $k \geq 1$, więc wygodnie jest wprowadzić, nową liczbę kwantową n zastępującą sumę $k + l$. Definiujemy więc tzw. główną liczbę kwantową

$$n = k + l, \quad n = 1, 2, 3, \dots. \quad (16.70)$$

Zwróćmy uwagę na istotne ograniczenie wynikające z określenia głównej liczby kwantowej. Wiemy, że $k \geq 1$. Zatem z (16.70) wynika $k = n - l \geq 1$. Nierówność ta pociąga za sobą następną: $l \leq n - 1$. Wobec tego, dla danego (określonego) n musi być

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (16.71)$$

Orbitalna liczba kwantowa (przy ustalonym n) może więc przyjmować tylko skończoną ilość różnych wartości. Wracając do kwantowania energii za pomocą głównej liczby kwantowej n widzimy, że dozwolone energie atomu wodoropodobnego dane są wzorem

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (16.72)$$

Warto tu zauważyć, że wynik ten dokładnie pokrywa się z rezultatem wynikającym ze szkolnego modelu Bohra. Jednakże nasze wyprowadzenie wynika ze ścisłych zasad mechaniki kwantowej, a nie z poczynionych *ad hoc* postulatów.

Omówmy jeszcze konwencję terminologiczną. Otóż odpowiednie liczby kwantowe nazwiemy w następujący sposób

- (i) $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ – główna;
- (ii) $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ – orbitalna (azymutalna);
- (iii) $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ – magnetyczna; (16.73)

Stany scharakteryzowane określoną liczbą n , czyli stany o dobrze określonej energii, (przy dowolnych l i m) nazywamy powłoką elektronową. Liczba orbitalna l określa podpowłoki.

Dla danego n mamy więc n podpowłok, bo tyle różnych wartości może przyjmować orbitalna liczba kwantowa. W każdej podpowłoce mamy $(2l+1)$ stanów scharakteryzowanych różnymi liczbami magnetycznymi m . Na podstawie tej dyskusji łatwo możemy obliczyć krotność degeneracji n -tej powłoki elektronowej (czy też n -tego poziomu energetycznego)

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2. \quad (16.74)$$

Nie uwzględniamy tu spinu elektronu. Fakt, że elektron posiada spin zwiększa krotność degeneracji o czynnik 2, co daje $g_n = 2n^2$. Do problemu spinu powrócimy w dalszych rozdziałach.

Notacja spektroskopowa

Tak zwana notacja spektroskopowa pochodzi jeszcze z XIX wieku (sprzed powstania mechaniki kwantowej). Podpowłokom numerowanym przez orbitalną liczbę kwantową przyporządkowane są litery w następujący sposób

$$\begin{array}{ll} l = 0 \rightarrow s & l = 3 \rightarrow f \\ l = 1 \rightarrow p & l = 4 \rightarrow g \\ l = 2 \rightarrow d & \dots \dots \quad \text{i dalej alfabetycznie} \end{array} \quad (16.75)$$

Dalej notację spektroskopową konstruujemy tak : (liczba)(litera). Liczba z przodu numeruje powłoki elektronowe, a więc odpowiada głównej liczbie kwantowej, natomiast litera przyporządkowuje podpowłoki według powyższej tabeli. A zatem, mamy

$$\begin{array}{ll} 1s, \quad n = 1, \quad l = 0, & - \text{ stan podstawowy} \\ 2s, \quad n = 2, \quad l = 0, \\ 2p, \quad n = 2, \quad l = 1, & \left. \right\} - \text{ pierwszy stan wzbudzony} \\ \dots \dots \dots & \text{itd.} \end{array} \quad (16.76)$$

Powłoki elektronowe $n = 1, 2, 3, \dots$, czasem bywają nazywane dużymi literami: K, L, M, ..., i dalej alfabetycznie.

Oznaczenia i rzędy wielkości

Rozwiążając równanie radialne (16.23) dokonaliśmy podstawienia (16.24) pozwalającego na przejście do z zmiennej bezwymiarowej. Nietrudno sprawdzić, że współczynnik $\hbar^2/\mu\beta$ ma wymiar długości. Zapisując jawnie, mamy

$$\frac{\hbar^2}{\mu\beta} = \frac{\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{Z e^2} = \frac{a_0}{Z}, \quad \text{gdzie} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}. \quad (16.77)$$

Wielkość a_0 nazwiemy promieniem Bohra dla atomu wodoru. Posługując się wprowadzonymi oznaczeniami możemy zapisać związki (16.24) nieco inaczej

$$r = \rho \cdot \frac{a_0}{Z}, \quad \rho = \frac{Zr}{a_0}. \quad (16.78)$$

Oszacowanie liczbowe promienia Bohra to

$$a_0 \approx 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m.} \quad (16.79)$$

Dozwolone wartości energii elektronu w atomie wodoropodobnym (wartości własne hamiltonianu) wynikają z otrzymanego warunku kwantowania energii (16.72). Aby go przedyskutować rozważmy jawne wyrażenie (16.27) dla energii jonizacji

$$E_I = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu c^2 Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \right)^2. \quad (16.80)$$

Wprowadzimy teraz niezmiernie pożyteczną bezwymiarową wielkość, zwaną stałą struktury subtelnej, którą standardowo oznaczamy przez

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \approx \frac{1}{137} \approx 7.3 \cdot 10^{-3}. \quad (16.81)$$

Posługując się tą stałą, obliczamy energię jonizacji

$$E_I = \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2 \approx 13.6 \text{ eV.} \quad (16.82)$$

Ponieważ masa zredukowana $\mu \approx m_e$, zatem czynnik μc^2 jest bardzo bliski masie spoczynkowej elektronu, która wyrażona w jednostkach energii wynosi około 0.5 MeV. Energia jonizacji jest o α^2 , a więc o około $5.33 \cdot 10^{-5}$ razy mniejsza. Omawiana tu teoria jest z założenia nierelatywistyczna, więc oczekujemy, że powinno być $E_I \ll \mu c^2$. Oznacza to, że schrödingerowska teoria atomu wodoropodobnego jest słuszna jedynie dla lekkich atomów, tzn. dla atomów o niewielkiej liczbie Z . Widzimy, że dla ciężkich atomów (Z rzędu kilkudziesięciu) energia jonizacji zbliża się do energii spoczynkowej elektronu. A więc dla dużych Z teoria nierelatywistyczna załamuje się i do opisu ciężkich atomów niezbędna staje się teoria relatywistyczna, co już wybiega poza program naszego wykładu.

16.4.2 Radialne funkcje falowe

Znalezione uprzednio radialne funkcje falowe (16.66) zapiszemy w postaci

$$u_{nl}(r) = \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+1} \sum_{q=0}^{n-l-1} C_q \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^q, \quad (16.83)$$

gdzie liczbę $k = n - l$ zastąpiliśmy główną liczbą kwantową n . Ponadto, zgodnie z (16.78) wróciliśmy do zwykłej zmiennej radialnej r . Warunek rekurencyjny (16.67) zapisany za pomocą liczby n , po elementarnych przekształceniach, to

$$C_q = -2 \frac{n-l-q}{nq(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad q \geq 1. \quad (16.84)$$

W praktyce okazuje się, że wygodniejsze w użyciu są funkcje $R_{nl} = u_{nl}/r$, tzn.

$$R_{nl}(r) = \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l \sum_{q=0}^{n-l-1} C_q \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^q. \quad (16.85)$$

Szczegółową dyskusję związku rekurencyjnego (16.84) opuścimy. Matematyczna analiza generowanych wielomianów nie wnosi informacji fizycznych. Ewentualnych zainteresowanych odsyłamy do *Uzupełnień*. Ograniczymy się tu jedynie do podania zasadniczych wniosków płynących z takiej analizy. Praktyczne zastosowanie relacji rekurencyjnej pozwala zidentyfikować wielomiany występujące w funkcji (16.85). Okazuje się, że są to tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a¹, zdefiniowane wzorem

$$L_p^{(s)}(x) = \sum_{q=0}^p \frac{(-1)^q}{q!} x^q \frac{(p+s)!}{(p-q)!(s+q)!}. \quad (16.86)$$

Zauważmy że dolny indeks (w tym wypadku p) określa stopień wielomianu, podczas gdy s jest parametrem dodatkowym. Za ich pomocą możemy przedstawić radialne funkcje falowe (16.85) w postaci

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (16.87)$$

gdzie argumenty w poszczególnych czynnikach są bezwymiarowe. W wyrażeniu tym możemy manipulować stałymi (lub ich potęgami) tak, aby kształt funkcji był wygodny w praktycznych zastosowaniach. Wynika to stąd, że stała normalizacyjna A_{nl} nadal nieustalona.

Normowanie

Stała normalizacyjną wyznaczamy z warunku (15.80), tj.

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r)|^2. \quad (16.88)$$

Biorąc funkcję $R_{nl}(r)$ daną w (16.87), dokonujemy zamiany zmiennej całkowania

$$\frac{2Z}{na_0} r = x, \quad \text{lub} \quad r = \frac{na_0}{2Z} x, \quad (16.89)$$

i dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 |A_{nl}|^2 \int_0^\infty dx x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^2. \quad (16.90)$$

Występującą tu całkę można znaleźć w tablicach (patrz także *Dodatek Mmatematyczne*, formula (E.30a)). Wynosi ona

$$\int_0^\infty dx x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)\right]^2 = 2n \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \quad (16.91)$$

¹Wielomiany te są dobrze znany w literaturze funkcjami specjalnymi. W niniejszych rozważaniach podamy te ich własności, które będą nam potrzebne. W *Uzupełnieniach* można znaleźć wyprowadzenia i dowody relacji, z których tu korzystamy. Warto jednak zwrócić uwagę, że różne źródła definiują te wielomiany na różne sposoby. Stosując np. tablice całek, trzeba upewnić się jak zdefiniowane są wielomiany $L_m^{(\alpha)}(x)$ i jak określona jest ich normalizacja.

Wobec tego z (16.90) od razu dostajemy

$$1 = \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^3 |A_{nl}|^2 \frac{2n(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (16.92)$$

Stąd już bez trudu mamy

$$|A_{nl}| = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}. \quad (16.93)$$

Wybierając fazę stałą normalizacyjnej równą zeru, otrzymujemy ostateczną postać radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right), \quad (16.94)$$

co kończy nasze obliczenia funkcji radialnych.

16.4.3 Jawne wyrażenia dla kilku pierwszych funkcji radialnych

Wyrażenia dla funkcji radialnych atomu wodoropodobnego konstruujemy w oparciu o formułę (16.94), w której potrzebujemy jawniej postaci wielomianów Laguerre'a. Te ostatnie znajdują się w tablicach, lub bez trudu wyznaczamy z definicji (16.86). Mamy wówczas

$$L_0^{(s)}(x) = 1, \quad (16.95a)$$

$$L_1^{(s)}(x) = (s+1) - x, \quad (16.95b)$$

$$L_2^{(s)}(x) = \frac{1}{2}(s+1)(s+2) - x(s+2) + \frac{1}{2}x^2, \quad (16.95c)$$

co wystarczy do prostych obliczeń jawniej postaci kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego. Zwróćmy uwagę, że stałe można pogrupować na różne sposoby.

Funkcja $R_{10}(r)$

W tym wypadku mamy $n = 1$, $l = 0$ (jedynie możliwe), więc $(n-l-1) = 0$, zaś $s = (2l+1) = 1$. W funkcji R_{10} występuje więc wielomian Laguerre'a $L_0^{(1)}(x) = 1$. Z (16.94), po elementarnych przekształceniach, łatwo otrzymujemy

$$R_{n=1, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right). \quad (16.96)$$

Funkcja $R_{20}(r)$

Teraz mamy $n = 2$ oraz $l = 0$, a zatem $(n-l-1) = 1$, $s = (2l+1) = 1$. Bierzemy więc wielomian $L_1^{(1)}(x) = 2 - x$. Po prostym uporządkowaniu dostajemy

$$R_{n=2, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right). \quad (16.97)$$

Funkcja $R_{21}(r)$

Analogicznie, mamy $n = 2$ oraz $l = 1$, a zatem $(n - l - 1) = 0$, $s = (2l + 1) = 3$. Bierzemy więc wielomian $L_0^{(3)} = 1$. Upraszczając współczynniki mamy

$$R_{n=2, l=1}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right). \quad (16.98)$$

Funkcja $R_{30}(r)$

Tutaj mamy $n = 3$ oraz $l = 0$, a zatem $(n - l - 1) = 2$, $s = (2l + 1) = 1$. Z (16.95c) mamy wielomian $L_2^{(1)} = x^2/2 - 3x + 3$. Upraszczając współczynniki dostajemy

$$R_{n=3, l=0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - 2 \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right). \quad (16.99)$$

Funkcja $R_{31}(r)$

I dalej, mamy $n = 3$ oraz $l = 1$, a zatem $(n - l - 1) = 1$, $s = (2l + 1) = 3$. Z (16.95b) mamy wielomian $L_1^{(3)} = 4 - x$. Proste uporządkowanie współczynników daje nam

$$R_{n=3, l=1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) \left[2 - \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right). \quad (16.100)$$

Funkcja $R_{32}(r)$

I wreszcie $n = 3$ oraz $l = 2$, a zatem $(n - l - 1) = 0$, $s = (2l + 1) = 5$. Z (16.95a) mamy wielomian $L_0^{(5)} = 1$. Wobec tego

$$R_{n=3, l=2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right). \quad (16.101)$$

16.4.4 Średni rozmiar atomu

Rozmiar atomu wodoropodobnego znajdującego się w stanie opisany liczbami kwantowymi n , l oraz m jest określony poprzez wartość oczekiwana

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= \langle \psi_{nlm} | r | \psi_{nlm} \rangle \\ &= \int_0^\infty dr r^3 R_{nl}(r) R_{nl}(r) \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= \int_0^\infty dr r^3 R_{nl}(r) R_{nl}(r), \end{aligned} \quad (16.102)$$

bowiem harmoniki sferyczne są ortonormalne. Podstawiamy funkcje radialne $R_{nl}(r)$ według wzoru (16.94), a potem dokonujemy zamiany zmiennej całkowania (16.89) i prze-

kształcamy całkę do postaci

$$\begin{aligned}\langle r \rangle_{nl} &= \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \int_0^\infty \left(\frac{na_0}{2Z}\right) dx \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 x^3 x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z}\right) \int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2.\end{aligned}\quad (16.103)$$

Niezbędną całkę ponownie bierzemy skądinąd (patrz *Dodatki matematyczne*, formuła (E.30b)) i mamy

$$\int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 = 2 \left[3n^2 - l(l+1) \right] \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (16.104)$$

Podstawiając całkę do (16.103), po elementarnych uproszczeniach otrzymujemy

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]. \quad (16.105)$$

Dla stanu podstawowego mamy $n = 1$ i $l = 0$, zatem

$$\langle r \rangle_{10} = \frac{3a_0}{2Z} = \frac{3}{2Z} \cdot \frac{\hbar^2}{\mu} \cdot \frac{Z}{\beta} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (16.106)$$

co niestety nie zgadza się z początkowym oszacowaniem (16.17). Rozmiar atomu wodoru jest więc szacowany przez promień Bohra a_0 . Atom wodoropodobny jest więc dość mały. Atomy wieloelektronowe są na ogół większe, lecz ułamki nanometrów są dobrym przybliżeniem rzeczywistych rozmiarów.

16.5 Podsumowanie

Funkcje falowe atomu wodoropodobnego² (elektronu w polu jądra) są numerowane trzema liczbami kwantowymi (16.73) i mają postać

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (16.107)$$

gdzie funkcje radialne dane są w (16.94), zaś harmoniki sferyczne wprowadziliśmy w rozdziale 14 jako funkcje własne orbitalnego momentu pędu. Powyższe funkcje są funkcjami własnymi operatorów momentu pędu \vec{L}^2 i L_3 oraz hamiltonianu (16.6), które tworzą ZZOK. Spełnione są więc równania własne

$$\vec{L}^2 \psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm}, \quad (16.108a)$$

$$L_3 \psi_{nlm} = \hbar m \psi_{nlm}, \quad (16.108b)$$

$$H \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm}, \quad (16.108c)$$

²Przypominamy, że nie uwzględniamy tu spinu elektronu. Odpowiednie modyfikacje zostaną omówione w dalszych częściach wykładu.

przy czym wartości własne energii dane są formułą

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2, \quad (16.109)$$

co wynika z (16.72) i (16.82). Energie te są $g_n = n^2$ krotnie zdegenerowane. Degeneracja ze względu na magnetyczną liczbę kwantową ma charakter zasadniczy. Natomiast degeneracja względem orbitalnej liczby kwantowej jest przypadkowa, jest to cecha coulombowskiej energii potencjalnej. Przy innej zależności $V(r)$ od zmiennej radialnej r taka degeneracja może nie występuwać.

Funkcje falowe (16.107) tworzą zupełny zbiór funkcji ortonormalnych. Przedyskutujemy iloczyn skalarny

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm} | \psi_{n'l'm'} \rangle &= \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l}(r), \end{aligned} \quad (16.110)$$

gdzie skorzystaliśmy z ortonormalności harmonik sferycznych (14.49). W pozostały całce radialnej położyliśmy $l = l'$, na co zezwala delta Kroneckera. Obliczenie całki jest trudne. Wynika to stąd, że argumenty wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych są postaci $2Zr/na_0$ oraz $2Zr/n'a_0$. Fakt, że argumenty te są różne sprawia, że jawne wyliczenie omawianej całki jest bardzo kłopotliwe. Dlatego też przyjmiemy bez dowodu, że zachodzi relacja

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{kl}(r) = \delta_{nk}, \quad (16.111)$$

co zapewnia ortonormalność ze względu na główną liczbę kwantową.

* * * * *

Rozdział 17

Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym

17.1 Przybliżenie półklasyczne w mechanice kwantowej

17.1.1 Hamiltonian

Pole elektromagnetyczne i cząstki naładowane to dwa oddziałujące podukłady. Konsekwentne podejście kwantowo-mechaniczne wymaga kwantowania tak pola, jak i cząstek. Wtedy jednak wchodzimy na grunt elektrodynamiki kwantowej, co oczywiście wykracza poza zakres niniejszych wykładów.

Posłużymy się tutaj przybliżeniem półklasycznym polegającym na tym, że zewnętrzne pola elektromagnetyczne traktować będziemy jako zwykłe (klasyczne) funkcje położenia i czasu. Jest to oczywiście ograniczenie, które nie pozwala opisać zjawisk związań z kwantową naturą pól elektromagnetycznych, mimo to jednak daje ono niezły wgląd w przebieg wielu ważnych zjawisk fizycznych.

Z mechaniki klasycznej znany jest hamiltonian dla cząstki bezspinowej o masie μ i ładunku q , poruszającej się w polu o energii potencjalnej (wewnętrznej) $V(\vec{r})$ i poddanej oddziaływaniu z zewnętrznym polem elektromagnetycznym opisanym potencjałami: wektorowym $\vec{A}(\vec{r}, t)$ oraz skalarnym $\phi(\vec{r}, t)$. Ma on postać¹

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi + V(\vec{r}) \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{q}{2\mu} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2 + q\phi + V(\vec{r}), \end{aligned} \quad (17.1)$$

Kwantowania dokonujemy zgodnie z zasadą odpowiedniości przypisując pędowi operator $\vec{p} = -i\hbar\nabla$. W drugiej linii zapisaliśmy hamiltonian zwracając uwagę na kolejność poszczególnych członów. Jest to konieczne, bowiem potencjał wektorowy jako zwykła (klasyczna) funkcja położenia, może nie komutować z operatorem pędu. Wyjaśnia to następujące stwierdzenie.

¹Wyprowadzenie, czy też uzasadnienie dla postaci tego hamiltonianu dla cząstki w polu elektromagnetycznym można znaleźć w *Uzupełnieniach* rozdz. 39.

Twierdzenie 17.1 Składowe operatora pędu i potencjału wektorowego spełniają relację komutacyjną:

$$[p_k, A_j] = -i\hbar \frac{\partial A_j}{\partial x_k}. \quad (17.2)$$

Dowód. W reprezentacji położeniowej dla dowolnej funkcji falowej $\psi(\vec{r})$ mamy

$$\begin{aligned} [p_k, A_j]\psi &= -i\hbar(\nabla_k A_j - A_j \nabla_k)\psi = -i\hbar \nabla_k(A_j \psi) + i\hbar A_j \nabla_k \psi \\ &= -i\hbar(\nabla_k A_j)\psi - i\hbar A_j(\nabla_k \psi) + i\hbar A_j(\nabla_k \psi) = -i\hbar(\nabla_k A_j)\psi. \end{aligned} \quad (17.3)$$

Wobec dowolności funkcji $\psi(\vec{r})$ wynika stąd teza (17.2). ■

Wykorzystując relację (17.2) mamy

$$\begin{aligned} \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} &= p_k A_k + A_k p_k = p_k A_k - A_k p_k + A_k p_k + A_k p_k \\ &= [p_k, A_k] + 2 A_k p_k = -i\hbar \operatorname{div} \vec{A} + 2 \vec{A} \cdot \vec{p}. \end{aligned} \quad (17.4)$$

Relacja (17.4) pozwala zapisać hamiltonian (17.1) w postaci

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{A} - \frac{q}{\mu} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2 + q\phi + V(\vec{r}). \quad (17.5)$$

Konkretna postać potencjałów wektorowego $\vec{A}(\vec{r}, t)$ (a zatem i $\operatorname{div} \vec{A}$) oraz skalarnego $\phi(\vec{r}, t)$, zależy od sytuacji fizycznej, a także od wyboru cechowania. Powyższy hamiltonian warto zapamiętać, stosując go bowiem w wielu, bardzo różnorodnych zagadnieniach dotyczących oddziaływania częstek naładowanych z zewnętrznym polem elektromagnetycznym.

Podkreślimy, że tutaj \vec{p} to pęd kanoniczny, natomiast energia kinetyczna to $E_{kin} = (\vec{p} - q\vec{A})^2/2\mu$. Dlatego też nie należy nadawać oddzielnego sensu fizycznego pierwszym czterem składnikom hamiltonianu (17.5). Wszystkie cztery łącznie stanowią energię kinetyczną cząstki. Dopiero przy nieobecności pola ($\vec{A} = 0, \phi = 0$) pęd kanoniczny pokrywa się z kinetycznym.

17.1.2 Niezmienniczość ze względu na cechowanie

Cechowanie potencjałów, zarówno w przypadku klasycznym jak i kwantowym, nie może wpływać na przewidywania fizyczne².

Jeżeli w równaniu Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) = H \psi(\vec{r}, t), \quad (17.6a)$$

gdzie

$$H = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi + V(\vec{r}), \quad (17.6b)$$

²Kwestią tą zajmujemy się bardziej szczegółowo w *Uzupełnieniach*. Tutaj poprzestaniemy na krótkim stwierdzeniu podstawowych faktów bez ich wyprowadzania, czy uzasadniania.

dokonamy transformacji cechowania potencjałów

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \nabla \chi(\vec{r}, t), \quad (17.7a)$$

$$\phi(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t), \quad (17.7b)$$

i jednocześnie przetransformujemy funkcję falową

$$\psi(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \psi'(\vec{r}, t) = \exp \left[\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t), \quad (17.8)$$

to równanie Schrödingera dla "nowej" funkcji falowej ψ' ma postać

$$i\hbar \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi'(\vec{r}, t) = H' \psi'(\vec{r}, t), \quad (17.9)$$

gdzie "nowy" hamiltonian H' ma postać taką jak w (17.6), ale z nowymi – już przecechowanymi potencjałami.

Tak więc, równanie Schrödingera jest niezmienne względem transformacji cechowania potencjałów, jeśli wybierając nowe cechowanie jednocześnie dokonamy transformacji funkcji falowej według wzoru (17.8). Zwróćmy uwagę, że przetransformowana funkcja falowa różni się od "starej" – nieprzetransformowanej jedynie o czynnik fazowy. Mogłoby się wydawać, że różnica ta nie ma znaczenia fizycznego, bo $|\exp(iq\chi/\hbar)| = 1$. Tak jednak nie jest. Czynnik fazowy w (17.8) nie jest czynnikiem globalnym, wykładnik jest funkcją położenia i czasu, a więc zmienia się od punktu do punktu i tym samym ma istotne znaczenie fizyczne.

17.1.3 Ciągłość prądu prawdopodobieństwa

Rozważmy pełne równanie Schrödingera (z czasem), w którym $\psi(\vec{r}, t)$ jest funkcją falową bezspinowej cząstki naładowanej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot \nabla + \Phi(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t), \quad (17.10)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie pomocnicze

$$\Phi(\vec{r}, t) = V(\vec{r}) + q\phi(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2(\vec{r}, t), \quad (17.11)$$

co stanowi rzeczywistą funkcję położenia \vec{r} , sparametryzowaną czasem t .

Określamy teraz gęstość prawdopodobieństwa postępując tak samo samo jak poprzednio, w przypadku bez pól elektromagnetycznych [patrz definicja przed (2.35) i dalsza dyskusja]

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2, \quad (17.12)$$

i szukamy dla niej równania ruchu. Oczywiście mamy

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \right) + \psi(\vec{r}, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) \right), \quad (17.13)$$

bowiem funkcje falowe i ich pochodne są przemienne. Pojawiające się pochodne eliminujemy posługując się równaniem (17.10) i jego sprzężeniem zespolonym

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \psi^*(\vec{r}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \Phi(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) \\ &\quad - \frac{1}{i\hbar} \psi(\vec{r}, t) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} - \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla + \Phi(\vec{r}, t) \right] \psi^*(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (17.14)$$

Mnożenie funkcji jest przemienne, więc składniki zawierające $\Phi(\vec{r}, t)$ znoszą się. Porządkując, uzyskujemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} (\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}}) (\psi \psi^*) \\ &\quad + \frac{iq\hbar}{\mu} (\psi^* \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi + \psi \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi^*). \end{aligned} \quad (17.15)$$

Oczywista jest relacja różniczkowa

$$\vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla (\psi^* \psi) = \psi^* \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi + \psi \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla \psi^*. \quad (17.16)$$

Wobec tego idąc dalej, mamy

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} [\vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla (\psi^* \psi) + \psi^* \psi \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}}]. \quad (17.17)$$

Pierwszy człon w powyższym wzorze jest identyczny jak w przypadku bez pola. Korzystaliśmy wtedy z tożsamości analizy wektorowej – twierdzenia Greena (2.38). Ponadto, możemy napisać

$$\begin{aligned} \operatorname{div} (\vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi) &= \nabla_k (A_k \psi^* \psi) = \psi^* \psi \nabla_k A_k + A_k \nabla_k (\psi^* \psi) \\ &= \psi^* \psi \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{A}} \cdot \nabla (\psi^* \psi). \end{aligned} \quad (17.18)$$

W świetle tych uwag relacja (17.17) przybiera następujący kształt

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \operatorname{div} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{iq\hbar}{\mu} \operatorname{div} (\vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi). \quad (17.19)$$

Po uporządkowaniu mamy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \left[\frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi \right]. \quad (17.20)$$

Definiujemy wektor gęstości prądu prawdopodobieństwa

$$\vec{\mathbf{j}} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{\mu} \vec{\mathbf{A}} \psi^* \psi, \quad (17.21)$$

co prowadzi do równania ciągłości prawdopodobieństwa w standardowej postaci

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\mathbf{j}}(\vec{r}, t). \quad (17.22)$$

Na zakończenie rozważmy w skrócie powyższe prawo ciągłości przy cechowaniu potencjałów. Dokonując transformacji cechowania potencjałów (17.7) i jednocześnie biorąc nową funkcję falową w/g (17.8) stwierdzamy, że gęstość prawdopodobieństwa

$$\rho \xrightarrow{\text{cechowanie}} \rho' = \rho, \quad (17.23)$$

jest ewidentnie niezmiennicza. Natomiast gęstość prądu prawdopodobieństwa transformuje się jak

$$\vec{j} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{j}' = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi'^* \nabla \psi' - \psi' \nabla \psi'^*) - \frac{q}{\mu} \vec{A}' \psi'^* \psi'. \quad (17.24)$$

Analiza tego wyrażenia jest niestety bardziej złożona. W *Uzupełnieniach* pokazujemy, że przy omawianych transformacjach zachodzi także

$$\vec{j} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{j}' = \vec{j}. \quad (17.25)$$

A zatem zarówno gęstość, jak i prąd prawdopodobieństwa są inwariantne względem transformacji cechowania potencjałów. Oznacza to, że przewidywania teorii nie zależą od wyboru cechowania. Wybierając pewne konkretne cechowanie możemy kierować się wygodą obliczeń, zaś wyniki nie będą zależeć od wybranego cechowania.

17.2 Jednorodne pole magnetyczne

Potencjały $\vec{A}(\vec{R}, t)$ oraz $\phi(\vec{R}, t)$ występujące w hamiltonianie (17.5) są dowolne. W związku z tym ogólna dyskusja jest albo bardzo trudna i złożona, albo wręcz niemożliwa. Dlatego też skupimy uwagę na jednym z najprostszych przypadków. Rozważmy mianowicie jednorodne pole magnetyczne o indukcji $\vec{B} = \text{const}$. Jest to zagadnienie statyczne, więc na podstawie praw elektrodynamiki możemy od razu przyjąć, że potencjał skalarny pola $\phi \equiv 0$. Pozostaje wybrać potencjał wektorowy, co szczegółowo omówimy. Następnie zbudujemy odpowiedni hamiltonian, w którym wyodrębnimy pewne składniki. Uzyskane wyniki, zastosowane do atomu wodoropodobnego, pozwolą nam oszacować wartości energii związanych ze wspomnianymi składnikami hamiltonianu.

17.2.1 Wybór potencjału wektorowego

Proponujemy tu następujący wybór potencjału wektorowego

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{B}), \quad (17.26)$$

gdzie \vec{B} jest ustalonym wektorem. Możemy powiedzieć, że propozycja nasza polega na wyborze pewnego konkretnego cechowania, takiego które okazuje się wygodne w praktycznych obliczeniach. Wybrany potencjał wektorowy określa pole magnetyczne o indukcji

(stosujemy tu zapis $\partial_k = \nabla_k = \partial/\partial x_k$)

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{B}} &= \text{rot } \vec{\mathbf{A}} = \vec{\mathbf{e}}_i \varepsilon_{ijk} \partial_j \left[-\frac{1}{2} (\varepsilon_{kmn} x_m B_n) \right] = -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{e}}_i (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) \delta_{jm} B_n \\ &= -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{e}}_i (\delta_{in} B_n - 3\delta_{in} B_n) = \vec{\mathbf{e}}_i B_i = \vec{\mathbf{B}}.\end{aligned}\quad (17.27)$$

Do konstrukcji hamiltonianu (17.5) potrzebujemy jeszcze dywergencji potencjału wektorowego. W tym przypadku wynosi ona

$$\begin{aligned}\text{div } \vec{\mathbf{A}} &= \text{div} \left[-\frac{1}{2} (\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}}) \right] = -\frac{1}{2} \partial_k \varepsilon_{klm} x_l B_m = -\frac{1}{2} \varepsilon_{klm} \delta_{kl} B_m \\ &= -\frac{1}{2} \varepsilon_{kkm} B_m = 0,\end{aligned}\quad (17.28)$$

bowiem z definicji $\varepsilon_{kkm} = 0$. Uzyskany wynik: $\text{div } \vec{\mathbf{A}} = 0$ przy $\phi = 0$ jest nazywany cechowaniem Coulomba. Cechowanie takie jest bardzo użyteczne. Skorzystamy z niego także w innych zastosowaniach.

17.2.2 Hamiltonian

Wracamy do hamiltonianu (17.5). Koncentrujemy uwagę na składnikach "polowych", w których kładziemy $\phi = 0$ oraz $\text{div } \vec{\mathbf{A}} = 0$. Podstawiając wybraną postać potencjału wektorowego, otrzymujemy

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\vec{\mathbf{r}}) + \frac{q}{2\mu} (\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}}) \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{8\mu} (\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}})^2. \quad (17.29)$$

Operatory położenia i pędu nie komutują, więc analizując trzeci składnik musimy uważać na kolejność operatorów

$$\begin{aligned}(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}}) \cdot \vec{\mathbf{p}} &= (\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}})_k p_k = \varepsilon_{kmn} x_m B_n p_k \\ &= -B_n \varepsilon_{nmk} x_m p_k = -B_n L_n = -\vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}},\end{aligned}\quad (17.30)$$

gdzie $\vec{\mathbf{L}}$ jest operatorem orbitalnego momentu pędu [patrz (14.1)]. Zbadajmy teraz wyraz w ostatnim składniku hamiltonianu (17.29).

$$\begin{aligned}(\vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{B}})^2 &= (\varepsilon_{kmn} x_m B_n) (\varepsilon_{kps} x_p B_s) = (\delta_{mp} \delta_{ns} - \delta_{ms} \delta_{np}) x_m x_p B_n B_s \\ &= \vec{\mathbf{r}}^2 \vec{\mathbf{B}}^2 - (\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{B}})^2 = \vec{\mathbf{B}}^2 \left(\vec{\mathbf{r}}^2 - \frac{(\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{B}})^2}{\vec{\mathbf{B}}^2} \right) = \vec{\mathbf{B}}^2 \vec{\mathbf{r}}_{\perp}^2,\end{aligned}\quad (17.31)$$

gdzie $\vec{\mathbf{r}}_{\perp}$ jest składową wektora $\vec{\mathbf{r}}$ prostopadłą do wektora pola magnetycznego $\vec{\mathbf{B}}$. Teraz do hamiltonianu (17.29) podstawiamy relacje (17.30) i (17.31). Otrzymujemy

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{q}{2\mu} \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{8\mu} \vec{\mathbf{B}}^2 \vec{\mathbf{r}}_{\perp}^2 \quad (17.32)$$

Omawiając hamiltonian (17.5) wskazywaliśmy, że składniki zawierające potencjał wektorowy \vec{A} należy uważać za przyczynki do energii kinetycznej. Oczywiście dotyczy to także wyrazów zawierających indukcję \vec{B} w (17.32). Odwołując się do analogii klasycznych wprowadzimy następujące nazewnictwo

$$H_0 = \frac{\vec{p}}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad - \text{ hamiltonian niezaburzony,} \quad (17.33a)$$

$$H_1 = -\frac{q}{2\mu} \vec{B} \cdot \vec{L} \quad - \text{ człon paramagnetyczny,} \quad (17.33b)$$

$$H_2 = \frac{q^2}{8\mu} \vec{B}^2 \vec{r}_\perp^2 \quad - \text{ człon diamagnetyczny.} \quad (17.33c)$$

Należy jednak mieć świadomość, że wydzielenie H_1 oraz H_2 jest, delikatnie mówiąc, nieco "naciągane". Przeprowadzimy dalej odpowiednią dyskusję, która pozwoli stwierdzić, że popełnione "oszustwo" jest stosunkowo niewielkie.

17.2.3 Dyskusja rzędów wielkości

Dotychczas nie określiliśmy jakiemu układowi fizycznemu (znajdującemu się w zewnętrznym, jednorodnym polu magnetycznym) odpowiada hamiltonian (17.32). Celem naszym jest oszacowanie energii ΔE_1 i ΔE_2 związanych z członami H_1 i H_2 mimo, że ich sens fizyczny jest wątpliwy. Podkreślamy, że nie usiłujemy rozwiązywać żadnych zagadnień własnych. Chcemy tylko dokonać oszacowań rzędów wielkości. W tym celu przyjmiemy, że energie ΔE_0 odpowiadające hamiltonianowi H_0 są rzędu energii (16.81), które są związane z energiami stanów atomu wodoropodobnego. Energie te są rzędu kilku eV , więc oszacowanie odpowiednich częstości daje

$$\frac{\Delta E_0}{h} \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ Hz,} \quad (17.34)$$

co odpowiada (z grubsza rzecz biorąc) zakresowi częstotliwości światła widzialnego lub bliskiemu nadfioletowi.

Następnie chcemy oszacować energie związane z członem paramagnetycznym. Dzwolone wartości momentu pędu \vec{L} wynikają z warunku kwantowania (14.6). Dla dobra oszacowań możemy po prostu przyjąć $|\vec{L}| \sim \hbar$. Wobec tego z (17.33b) wynika, że

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx \frac{1}{h} \left(\frac{q}{2\mu} B \hbar \right) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{qB}{2\mu} \right). \quad (17.35)$$

Biorąc dane liczbowe: $q = e = 1.6 * 10^{-19} C$, oraz $\mu \approx m_e = 9.1 * 10^{-31} kg$ uzyskujemy

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx 1.4 * 10^{10} \left(\frac{\text{Hz}}{\text{tesla}} \right) B = 1.4 * 10^6 \left(\frac{\text{Hz}}{\text{gauss}} \right) B = 1.4 \left(\frac{\text{MHz}}{\text{gauss}} \right) B, \quad (17.36)$$

gdzie w końcu wartość pola B trzeba wyrazić w gaussach (10^{-4} tesli). Pole B równe 10 tesli (10^5 gaussów) jest już całkiem silne. W takim przypadku mamy więc

$$\frac{\Delta E_1}{h} \approx 1.4 * 10^5 \text{ MHz} = 1.4 * 10^{11} \text{ Hz.} \quad (17.37)$$

Porównując to oszacowanie z (17.34) widzimy, że

$$\Delta E_0 \gg \Delta E_1. \quad (17.38)$$

Innymi słowy, stwierdzamy, że energie związane z członem paramagnetycznym są znacznie mniejsze niż energie związane z członem niezaburzonym. Oszacowanie to pozwala stwierdzić, że choć ściśle rzecz biorąc człon paramagnetyczny jest przyczynkiem do energii kinetycznej, to jednak błąd popełniony przy jego "oddzieleniu" jest stosunkowo niewielki.

Pozostaje zbadać człon diamagnetyczny (17.33c). Ponieważ energie związane z członem H_0 szacujemy za pomocą energii właściwych dla atomu wodoropodobnego więc sensownie jest przyjąć, że $|\vec{r}_\perp|$ jest rzędu promienia Bohra a_0 . Wobec tego otrzymujemy oszacowanie

$$\Delta E_2 \approx \frac{q^2}{\mu} a_0^2 B^2. \quad (17.39)$$

Aby ułatwić rachunki, rozpatrzmy iloraz

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{q^2 a_0^2 B^2}{\mu} \cdot \frac{2\mu}{q\hbar B}, \quad (17.40)$$

co wynika z (17.34). Przypomnijmy teraz, że energia jonizacji atomu wodoru wynosi $E_I = \hbar^2/(2\mu a_0^2)$ (patrz (16.36), przy $Z = 1$). Widzimy więc, że w powyższej relacji można przegrupować czynniki i napisać

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{2\mu a_0^2}{\hbar^2} \cdot \frac{q\hbar B}{2\mu} \cdot 2 = 2 \frac{\Delta E_1}{E_I}. \quad (17.41)$$

Energia jonizacji jest rzędu ΔE_0 , więc z (17.38) wynika, że $\Delta E_1/E_I \ll 1$. Wobec tego (17.41) sprowadza się do oszacowania

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \ll 1, \quad \Rightarrow \quad \Delta E_2 \ll \Delta E_1. \quad (17.42)$$

Człon diamagnetyczny daje więc energie jeszcze mniejsze niż paramagnetyczny.

Podsumowując stwierdzamy, że energie związane z kolejnymi członami hamiltonianu (17.33) spełniają oszacowania

$$\Delta E_0 \gg \Delta E_1 \gg \Delta E_2, \quad (17.43)$$

i choć sens poniższej relacji jest dyskusyjny, napiszemy

$$\|H_0\| \gg \|H_1\| \gg \|H_2\|. \quad (17.44)$$

Oszacowanie to będziemy rozumieć w następujący sposób. Energie własne hamiltonianu niezaburzonego są duże, stanowią główną część wartości własnych pełnego hamiltonianu. Człon paramagnetyczny daje jedynie (proporcjonalnie niewielkie) poprawki. Człon diamagnetyczny (jako jeszcze znacznie mniejszy) daje przyczynki, które są poprawkami do poprawek.

Argumentacja ta jest wyjaśnieniem, dlaczego w wielu praktycznych zagadnieniach człon diamagnetyczny można po prostu zaniedbać. Warto jednak zwrócić uwagę, że znaczenie członu diamagnetycznego rośnie wraz z wzrostem \vec{r}_\perp . W przypadku atomu wodoropodobnego funkcje falowe szybko zanikają wraz z odległością od środka masy (praktycznie od środka jądra). Właśnie ten ostatni fakt jest przyczyną, dla której składnik diamagnetyczny jest bardzo mały, by nie rzec zaniedbywalny. Jednak dla innych układów fizycznych zalecana jest ostrożność. Należy wtedy zbadać, czy rzeczywiście w hamiltonianie (17.5) składnik kwadratowy w \vec{A} jest mały.

Co więcej, oszacowania te wskazują, że wydzielenie członów paramagnetycznego i diamagnetycznego z energii kinetycznej, choć formalnie nie całkiem poprawne, prowadzi jednak do stosunkowo małych błędów. Dlatego też utożsamienie członu H_0 z hamiltonianem "atomowym" jest przybliżeniem niezle uzasadnionym.

17.2.4 Interpretacja członu paramagnetycznego

Przed dyskusją członu paramagnetycznego (17.33b) hamiltonianu przypomnijmy (w wielkim skrócie) pewne fakty z fizyki klasycznej.

- Ładunek q porusza się po orbicie kołowej o promieniu r z prędkością v . Opowiada temu prąd o natężeniu (inne oznaczenia powinny być oczywiste)

$$I = \frac{q}{T} = q \frac{\omega}{2\pi} = q \frac{v}{2\pi r}. \quad (17.45)$$

- Wartość momentu magnetycznego kołowego obwodu z prądem

$$M_m = IS = q \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2}. \quad (17.46)$$

- Moment pędu cząstki naładowanej (co do wartości)

$$\mathcal{L} = mvr. \quad (17.47)$$

- Wobec tego moment magnetyczny wynosi

$$\vec{M}_m = \frac{q}{2m} \vec{\mathcal{L}}. \quad (17.48)$$

Na gruncie fizyki klasycznej wiemy, że zarówno moment pędu $\vec{\mathcal{L}}$ jak i moment magnetyczny \vec{M}_m są prostopadłe do płaszczyzny orbity.

- Energia oddziaływania obwodu z prądem o momencie magnetycznym \vec{M}_m z zewnętrznym polem magnetycznym \vec{B} dana jest wzorem

$$U_m = -\vec{B} \cdot \vec{M}_m = -\frac{q}{2m} \vec{B} \cdot \vec{\mathcal{L}}. \quad (17.49)$$

Wracając do problemów mechaniki kwantowej zapiszemy hamiltonian paramagnetyczny (17.33b) w postaci

$$H_1 = -\vec{B} \cdot \left(\frac{q}{2\mu} \vec{\mathcal{L}} \right). \quad (17.50)$$

Występującą tu wielkość

$$\vec{M}_L = \frac{q}{2\mu} \vec{L} \quad (17.51)$$

nazwiemy orbitalnym momentem magnetycznym cząstki (elektronu). Idąc dalej

$$H_1 = -\vec{B} \cdot \vec{M}_L \quad (17.52)$$

Widzimy więc pełną, formalną analogię pomiędzy klasycznym wyrażeniem dla energii oddziaływania (17.49), a kwantowo-mechanicznym hamiltonianem (operatorem energii) paramagnetycznym. Dlatego też interpretujemy H_1 jako hamiltonian sprzężenia między zewnętrznym polem magnetycznym a momentem magnetycznym atomu wynikającym z orbitalnego ruchu elektronu wokół jądra.

Należy jednak poczynić dwie dodatkowe uwagi. Po pierwsze, w pewnych sytuacjach fizycznych można (i trzeba) uogólnić relację (17.51) poprzez zastąpienie orbitalnego momentu pędu \vec{L} ogólnym momentem pędu \vec{J} , który może przyjmować wartości połówkowe. Wówczas moment magnetyczny to

$$\vec{M}_J = g \frac{q}{2\mu} \vec{J}, \quad (17.53)$$

gdzie g to tzw. współczynnik giromagnetyczny. W przypadku "orbitalnym" (17.51) współczynnik ten jest równy 1. Jednak nie zawsze tak jest. Wartość współczynnika g zależy od typu cząstek i sytuacji fizycznej. Nie będziemy tutaj dalej kontynuować tego tematu..

Po drugie zauważmy, iż wspominaliśmy już parokrotnie, że składniki hamiltonianu zawierające potencjał wektorowy (lub indukcję pola magnetycznego) są tak naprawdę przyczynkami do energii kinetycznej. Dlatego też argumentacja klasyczna jest tu trochę naciągana. W wyrażeniu (17.47) posłużyliśmy się kinetycznym momentem pędu $\vec{L}_{kin} = m(\vec{r} \times \vec{v})$. Kwantowo-mechaniczny orbitalny moment pędu to $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, gdzie \vec{p} to kanoniczny pęd z formalizmu hamiltonowskiego. Pęd kinetyczny to $\vec{p}_{kin} = m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}$. Wobec tego

$$\begin{aligned} \vec{L}_{kin} &= m \vec{r} \times \vec{v} = m \vec{r} \times \frac{1}{m} (\vec{p} - q\vec{A}) = \vec{r} \times \vec{p} - q (\vec{r} \times \vec{A}) \\ &= \vec{L} - q (\vec{r} \times \vec{A}). \end{aligned} \quad (17.54)$$

Przeprowadzone wyżej oszacowania wskazują, że popełniony błąd nie jest duży. Dlatego też zestawieniu pojęć klasycznych i kwantowo-mechanicznych nie można odmówić pewnej intuicyjnej poglądowości. Analogie klasyczne, choć nieco "naciągane" pozwalają unaoczyć sobie pewne efekty, a to stanowi o ich wartości.

17.2.5 Interpretacja członu diamagnetycznego

Mając na uwadze wszelkie przedstawione powyżej zastrzeżenia utożsamimy (choć w przybliżeniu) człon niezaburzony H_0 (17.33a) z hamiltonianem atomu wodoropodobnego. Gdy

atom wodoropodobny jest w stanie podstawowym wówczas orbitalna liczba kwantowa $l = 0$ i człon paramagnetyczny H_1 nie daje wkładu do energii, choć atom znajduje się w polu magnetycznym. Jedyny wpływ pola na wartości energii zachodzi poprzez człon diamagnetyczny H_2 . Pole magnetyczne (opisane potencjałem wektorowym \vec{A}) modyfikuje jednak prąd prawdopodobieństwa, we wzorze (17.21) jest bowiem składnik zależny od \vec{A} . Dlatego też w atomie jest indukowany pewien moment magnetyczny. Hamiltonian diamagnetyczny opisuje właśnie sprzężenie pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym, a zaindukowanym przez to pole momentem magnetycznym. Po raz kolejny podkreślmy, że mamy tu do czynienia z niezbyt ścisłymi, ale jednak cennymi, analogiami klasycznymi. Chodzi bowiem o to, żeby nie zważając na pełną ścisłość otrzymywać wyczucie zjawisk fizycznych.

17.3 Normalny efekt Zeemana dla atomu wodoropodobnego

Nasze dalsze rozważania (w świetle wszelkich powyższych uwag) mają charakter przybliżony. Wracamy do hamiltonianu (17.32), w którym na mocy oszacowania (17.42) zaniedbamy tzw. człon diamagnetyczny. Rozważamy więc hamiltonian o postaci

$$H = H_0 - \frac{q}{2\mu} \vec{B} \cdot \vec{L} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{L}, \quad (17.55)$$

gdzie składnik H_0 utożsamiamy z hamiltonianem (16.6) właściwym dla atomu wodoropodobnego [a więc $V(\vec{r}) = V(r) = -\beta/r$, patrz (16.5)]. Oczywiście wszystko co zostało uprzednio powiedziane o atomie wodoropodobnym w rozdziale 16 pozostaje w mocy. W szczególności, możemy wypisać funkcje i energie własne hamiltonianu niezaburzonego (atomowego)

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(\vec{r}) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ E_n &= -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{\mu c^2}{2} Z^2 \alpha^2 = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z^2 \hbar^2}{2 \mu a_0^2}. \end{aligned} \quad (17.56)$$

Poza wskazanymi przybliżeniami należy stwierdzić, że w tym modelu nie uwzględniamy spinu elektronu w atomie. Dlatego też należy mieć świadomość, że nasze rozważania mają charakter bardziej ilustracyjny niż fizyczny. Tym niemniej omawiany model ma przynajmniej jakościowy sens.

17.3.1 Poziomy energetyczne

Wybieramy układ współrzędnych tak, aby pole magnetyczne było skierowane wzdłuż osi z : $\vec{B} = (0, 0, B)$. Hamiltonian (17.55) zapiszemy więc w postaci

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{\beta}{r} - \frac{q}{2\mu} B L_z = H_0 - \frac{q}{2\mu} B L_z. \quad (17.57)$$

Jak wiadomo z rozdziału 16 hamiltonian H_0 ma symetrię sferyczną i właściwy ZZOK stanowią operatory H_0 , \vec{L}^2 oraz L_z . Tutaj pojawił się dodatkowy człon oddziaływania proporcjonalny do L_z . Widzimy więc, że nadal możemy posługiwać się uprzednio wybranym ZZOK. Obowiązuje więc wszystko to, o czym mówiliśmy poprzednio.

- Przechodzimy do współrzędnych sferycznych.
- Laplasjan znów produkuje część radialną i część kątową, proporcjonalną do \vec{L}^2 .
- Funkcje własne – stany stacjonarne pozostaną niezmienione, tj. mają postać (17.56). Wynika to stąd, że ZZOK pozostał ten sam.

Zmiana hamiltonianu (zawiera dodatkowy człon) prowadzi jednak do zmiany energii – wartości własnych. Ponieważ

$$\begin{aligned} L_z \psi_{nlm}(\vec{r}) &= R_{nl}(r) L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= m\hbar \psi_{nlm}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (17.58)$$

gdzie $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$ to magnetyczna liczba kwantowa. Wobec tego łatwo widać, że

$$H \psi_{nlm}(\vec{r}) = \left(H_0 - \frac{q}{2\mu} BL_z \right) \psi_{nlm}(\vec{r}) = \left(E_n - \frac{mq\hbar}{2\mu} B \right) \psi_{nlm}(\vec{r}). \quad (17.59)$$

Widzimy od razu, że teraz energie własne są numerowane dwiema liczbami kwantowymi: główną i magnetyczną. Wnioskujemy, że degeneracja zostaje częściowo usunięta. Piszemy więc

$$E_{n,m} = E_n - \frac{mq\hbar}{2\mu} B. \quad (17.60)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że ładunek elektronu jest ujemny $q = -e$, wprowadzamy oznaczenie

$$\omega_L = -\frac{qB}{2\mu}. \quad (17.61)$$

Pozwala to zapisać energię atomu wodoropodobnego w jednorodnym polu magnetycznym w postaci

$$E_{n,m} = E_n + m\hbar\omega_L. \quad (17.62)$$

Takie rozszczepienie energii E_n pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego nazywamy efektem Zeemana.

17.3.2 Dyskusja fizyczna

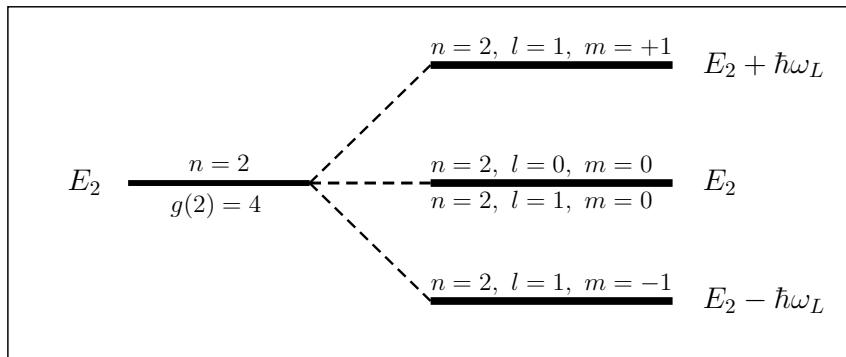
Omówmy rezultaty dla kilku pierwszych stanów atomu wodoropodobnego. W stanie podstawowym $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, więc zgodnie z relacją (17.62) energia E_1 nie ulegnie zmianie. Zjawisko Zeemana nie zachodzi.

Natomiast dla pierwszego stanu wzbudzonego z (17.59) i (17.62) mamy

$$(H_0 + H_1)\psi_{200}(\vec{r}) = E_2 \psi_{200}(\vec{r}) \quad (17.63a)$$

$$(H_0 + H_1)\psi_{21m}(\vec{r}) = (E_2 + m\hbar\omega_L) \psi_{21m}(\vec{r}) \quad (17.63b)$$

Ilustruje to rysunek 17.1. Po jego lewej stronie przedstawiona jest sytuacja bez pola, dla $n = 2$ mamy jeden $2^2 = 4$ -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny.

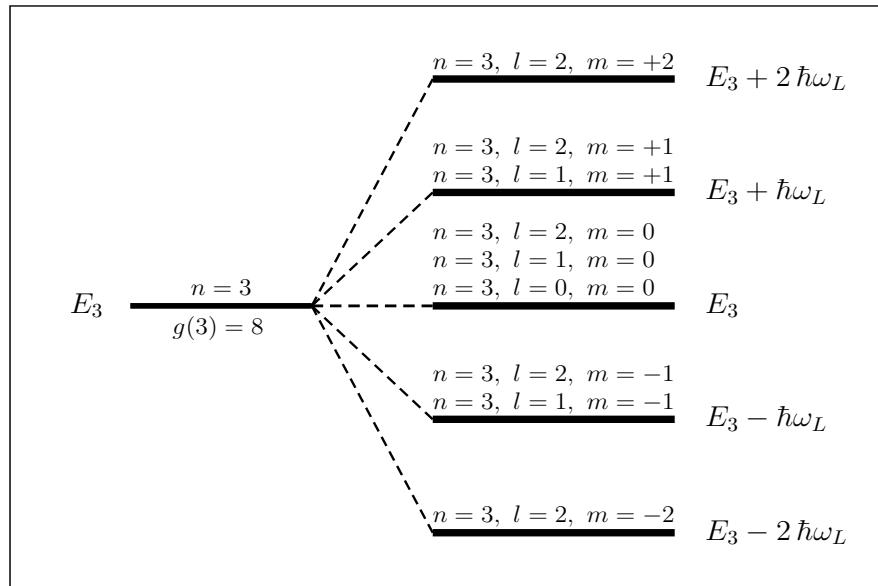


Rys. 17.1: Normalny efekt Zeemana dla pierwszego stanu wzbudzonego ($n = 2$) atomu wodoropodobnego (bez spinu).

Prawa strona odpowiada włączonemu polu \vec{B} . Biorąc kolejne $m = -1, 0, +1$, które są dopuszczalne w stanie $\psi_{21m}(\vec{r})$ stwierdzamy, że nastąpiło rozszczepienie poziomu $n = 2$. Wartość własna energii E_2 "rozdzieliła" się na trzy, tzw. podpoziomy zeemanowskie. Dwa z nich ($n = 2, l = 1, m = \pm 1$) są niezdegenerowane, natomiast trzeci odpowiada dwóm stanom ($n = 2, l = 0, m = 0$) oraz ($n = 2, l = 1, m = 0$), jest więc zdegenerowany dwukrotnie. Pole magnetyczne sprawiło, że degeneracja energii została częściowo usunięta. Poziom zdegenerowany uległ rozszczepieniu na trzy podpoziomy. Każdemu z nich zostały przyporządkowane odpowiednie liczby kwantowe. Podkreślimy, że rysunek 17.1 nie uwzględnia żadnej skali energetycznej. Jest to jedynie schemat rozszczepienia poziomu $n = 2$ na podpoziomy zeemanowskie.

Oczywiście możemy kontynuować nasze rozważania. Kolejna wartość własna energii E_3 atomu wodoropodobnego jest (w sytuacji bez pola) zdegenerowana 9-krotnie. Prowadząc analizę tak samo jak dla $n = 2$, możemy zbudować schemat analogiczny do przedstawionego na rysunku 17.1. Dla $n = 3$ maksymalna wartość orbitalnej liczby kwantowej $l = 2$. Wobec tego minimalna i maksymalna wartość m to ± 2 . W obecności pola magnetycznego możemy więc spodziewać się, że będzie występować 5 podpoziomów zeemanowskich. Nie będziemy tu prowadzić wszystkich (bardzo prostych) rozważań. Wyniki dyskusji dla $n = 3$ podsumowuje schemat 17.2, który także nie zachowuje żadnej skali energetycznej.

Dalsza analiza dla kolejnych n prowadzi do wniosku, że n^2 -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny ulega rozszczepieniu na podpoziomy zeemanowskie, co częściowo usuwa degenerację. Liczba podpoziomów zeemanowskich jest równa ilości dopuszczalnych liczb



Rys. 17.2: Normalny efekt Zeemana dla drugiego stanu wzbudzonego ($n = 3$) atomu wodoropodobnego (bez spinu).

kwantowych m dla maksymalnego l dozwolonego dla danego n . A więc liczba podpoziomów równa jest $(2l_{max} + 1)$. Z drugiej strony (patrz np. (16.73)) $l_{max} = n - 1$, zatem mamy $[2(n - 1) + 1] = (2n - 1)$ podpoziomów zeemanowskich. Widzimy więc, że n^2 -krotnie zdegenerowany poziom energetyczny atomu wodoropodobnego ulega rozszczepieniu na nieparzystą liczbę podpoziomów zeemanowskich. Efekt ten nazywamy normalnym efektem Zeemana.

Zauważmy, że dla niektórych atomów zachodzi anomalny efekt Zeemana, w którym liczba podpoziomów zeemanowskich jest parzysta. Wynika to z istnienia spinu elektronu, który nie został tutaj uwzględniony. Do dyskusji spinu, jego wpływu na różne efekty zachodzące w atomach wróćmy w dalszych częściach wykładu.

* * * * *

Rozdział 18

Teoria spinu 1/2

18.1 Wprowadzenie – braki dotychczasowej teorii

W dotychczasowych rozważaniach dotyczących różnych układów fizycznych (w tym i atomu wodoropodobnego) wielokrotnie zastrzegaliśmy się, że mówimy o cząstce bezspinowej. Omawiając strukturę atomu opisywaliśmy elektron (w układzie środka masy) jako cząstkę punktową scharakteryzowaną przez funkcję falową $\psi(\vec{r}) = \psi(x, y, z)$. Uzyskane wyniki, choć ścisłe matematycznie, są niedokładne fizycznie. Brak bowiem, na przykład

- uwzględnienia faktu, że elektron posiada spin.
- poprawek relatywistycznych, (itp., itd.).

Można uniknąć wielu z tych braków jeżeli rozważać będziemy w pełni relatywistyczne równania Diraca. Wtedy też, niejako automatycznie, pojawia się spin. Spin został jednak odkryty doświadczalnie przed opublikowaniem równania Diraca. Pauli zbudował odpowiednią teorię, która jak się okazuje, jest granicznym przypadkiem teorii Diraca. W nieniejszym wykładzie nie będziemy posługiwać się równaniem Diraca. Omówimy więc teorię Pauliego, a poprawki relatywistyczne rozważymy później, w ramach rachunku zaburzeń. Przesłanki doświadczalne wskazujące na istnienie spinu są następujące.

- Doświadczenie Stern–Gerlacha. Wiązka atomów srebra ulega w niejednorodnym polu magnetycznym rozszczepieniu na dwie składowe.
- Linie widmowe atomów są na ogół rozszczepione, czego nie wyjaśnia dotychczas omawiana teoria atomu wodoropodobnego. Jest to tak zwana struktura subtelna i nad subtelna, przy czym ta ostatnia jest związana z faktem, że jądro atomowe także posiada spin.
- W normalnym efekcie Zeemana linia widmowa jest rozszczepiona na nieparzystą ilość linii. Wielkość rozszczepienia jest wprost proporcjonalna do natężenia pola \vec{B} . Efekt ten wyjaśnialiśmy wiążąc z ruchem elektronu moment magnetyczny

$$\vec{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}, \quad (18.1)$$

gdzie $\mu_B = e\hbar/2\mu_e$ – magneton Bohra. Niekiedy jednak występuje tzw. "anomalię" efekt Zeemana, w którym linia widmowa ulega rozszczepieniu na parzystą liczbę

składowych. Orbitalna liczba kwantowa l jest całkowita, magnetyczna liczba kwantowa m przyjmuje więc $(2l + 1)$ wartości – ilość nieparzystą. To wyjaśnia normalny efekt Zeemana. Zjawisko to ma miejsce dla atomów o parzystej liczbie atomowej Z . Gdy natomiast Z jest nieparzyste to, po umieszczeniu atomu w zewnętrznym (stałym i jednorodnym) polu magnetycznym zachodzi efekt Zeemana dający parzystą liczbę podpoziomów. Sugeruje to istnienie połówkowych wartości momentu pędu. Ogólna teoria momentu pędu dopuszcza taką możliwość, podczas gdy dla orbitalnego momentu pędu liczba kwantowa l jest zawsze całkowita.

Fakty te pozwalają domniemywać, że istnieje (w atomach i nie tylko) moment pędu połówkowy. Wymaga to jednak przyjęcia dodatkowych założeń (lub rozbudowania postulatów).

18.2 Postulaty teorii Pauliego

Wyjaśnienie omówionych faktów doświadczalnych wymaga postulatu, że elektron posiada wewnętrzny moment pędu (spin) taki, że związany z nim jest moment magnetyczny

$$\vec{\mu}_s = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{gdzie} \quad \mu_B = - \frac{|e|\hbar}{2m_e}, \quad (18.2)$$

bowiem elektron ma ujemny ładunek. Zwróćmy tu uwagę na dodatkowy czynnik 2, sprawiający, że spinowy moment magnetyczny jest, formalnie rzecz biorąc, dwukrotnie większy niż orbitalny. Współczynnik ten zwany współczynnikiem giromagnetycznym dla elektronu, daje się wyjaśnić dopiero na gruncie równania Diraca lub elektrodynamiki kwantowej. Istnienie spinu sprawia, że do dotychczasowych postulatów musimy dodać następne. Niezależnie od zmiennych \vec{r} i \vec{p} , które nazwiemy zmiennymi orbitalnymi, musimy jeszcze mieć jakieś zmienne spinowe.

1. Wielkość fizyczna zwana spinem jest momentem pędu. Wobec tego odpowiadająca jej obserwabla ma charakter wektora $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3)$, którego składowe są operatorami hermitowskimi, tj. $S_k^\dagger = S_k$, a także muszą spełniać kanoniczne relacje komutacyjne

$$[S_k, S_m] = i\hbar\varepsilon_{kmn} S_n. \quad (18.3)$$

W świetle ogólnej teorii momentu pędu, stwierdzamy, że istnieją stany spinowe $|s, m_s\rangle$ spełniające równania własne

$$\vec{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (18.4a)$$

$$S_3 |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle, \quad (18.4b)$$

gdzie wartości własne s są całkowite lub połówkowe (nie przesądzamy tego na razie), zaś m_s zmienia się co 1 od minimalnej wartości $(m_s)_{\min} = -s$ do $(m_s)_{\max} = s$.

2. Cząstka danego typu (np. elektron) ma jednoznacznie określona liczbę kwantową s . Mówimy wtedy, że cząstka ta ma spin s . Przestrzeń stanów spinowych dla tej cząstki jest więc $(2s + 1)$ -wymiarowa, ze względu na dopuszczalne wartości liczby m_s . Wszystkie stany spinowe cząstki odpowiadają tylko jednej wartości własnej \vec{S}^2 równej $\hbar^2 s(s + 1)$, zaś różnią się liczbą kwantową m_s . Cząstki dla których liczba s jest połówkowa nazywamy fermionami, a te dla których s jest całkowite nazywamy bozonami. Proton i neutron mają spin $s = 1/2$, są więc fermionami. Ich współczynniki giromagnetyczne są jednak inne. Znane cząstki elementarne są zarówno bozonami jak i fermionami.
3. Istnieją cząstki z $s = 0$, wtedy zmienne orbitalne, a więc "zwykła" funkcja falowa, wystarcza do opisu stanu cząstki bezspinowej. Dla cząstki o spinie $s \neq 0$ pojęcie funkcji falowej (określonej zmiennymi orbitalnymi) trzeba rozszerzyć. Odpowiedni ZZOK musi również zawierać operatory spinowe \vec{S}^2 oraz S_3 . Stan cząstki opisuje więc wektor stanu będący złożeniem stanu orbitalnego (funkcji falowej) i stanu spinowego.
4. Zmienne spinowe charakteryzujące cząstkę działają w przestrzeni spinów, a więc z definicji komutują z obserwabłami działającymi w przestrzeni charakteryzowanej zmiennymi orbitalnymi

$$[S_k, \hat{A}(\vec{r}, \vec{p})] = 0, \quad (18.5)$$

dla dowolnego operatora $\hat{A}(\vec{r}, \vec{p}) = \hat{A}(\vec{r}, -i\hbar\nabla)$.

5. Elektron ma spin $s = 1/2$ i moment magnetyczny dany wzorem (18.2). Jest on fermionem. Na podstawie punktu 2 wnioskujemy, że przestrzeń stanów spinowych elektronu jest dwuwymiarowa.

Konsekwencją faktu, że elektron posiada spin $s = 1/2$, jest oddziaływanie spinowego momentu magnetycznego $\vec{\mu}_s$ z zewnętrznym polem magnetycznym. Odpowiedni hamiltonian ma postać

$$H_S = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (18.6)$$

Pełny hamiltonian elektronu oddziałującego z zewnętrznym polem elektromagnetycznym (o potencjałach \vec{A} , ϕ) konstruujemy identycznie jak w poprzednim rozdziale. A zatem łącząc uprzednie rozważania z aktualnymi, możemy zapisać pełen hamiltonian (tzw. hamiltonian Pauliego) w postaci

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + V(\vec{r}) + q\phi - 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (18.7)$$

Pierwsze składniki tego hamiltonianu (jak i oznaczenia) omówiliśmy w poprzednim rozdziale i tu pozostają one niezmienione. Hamiltonian ten jest nazywany hamiltonianem Pauliego (i stanowi nierelatywistyczne przybliżenie wynikające z równania Diraca).

Dyskusja przeprowadzona w poprzednim rozdziale dla cząstki bezspinowej pozostaje w mocy, w tym sensie, że dotyczy ona pierwszych składników hamiltonianu Pauliego. Rozważając więc, na przykład, hamiltonian elektronu w atomie wodoropodobnym, który jest umieszczony w zewnętrznym, jednorodnym polu magnetycznym musimy teraz wyrażenie (17.55) uzupełnić hamiltonianem H_S . W ten sposób otrzymamy odpowiedni hamiltonian dla elektronu ze spinem

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}), \quad (18.8)$$

gdzie oczywiście m – masa zredukowana elektronu (układ środka masy).

Komentarze dodatkowe

Elektron uważamy za cząstkę punktową. W szkolnych podręcznikach czasami przedstawia się elektron jako cząstkę rozciąglią i tłumaczy istnienie spinu – wewnętrznego momentu pędu jako efekt wirowania. JEST TO BZDURA !! Uzasadnienie jest następujące. Założymy, że elektron rzeczywiście jest cząstką rozciąglią, która wiruje wokół własnej osi. Wirowanie to ma być przyczyną powstawania wewnętrznego momentu pędu – spinu. Rodzi to jednak serię problemów. Po pierwsze, cząstka rozciąglą wymaga więcej niż 3 zmienne do jej pełnego opisu (np. trzy składowe położenia i trzy kąty Eulera opisujące orientację w przestrzeni). Po drugie, obroty bryły rozciąglej miałyby charakter przestrzenny. Związanego z tym moment pędu powinien być opisywany całkowitymi liczbami kwantowymi. Wnioskujemy więc, że spin elektronu nie może być powiązany z obrotami przestrzennymi.

Aby się jeszcze lepiej o tym przekonać, przeprowadzimy proste oszacowanie. Założymy, że elektron jest małą kulką o promieniu R_e i masie m_e . Kulka taka ma (klasyczny) moment bezwładności $I_e = 2m_e R_e^2 / 5$. Założymy dalej, że kulka ta wiruje z pewną prędkością kątową ω_e tak, że ma moment pędu równy $S = I_e \omega_e$. Z drugiej strony wartość oczekiwana S możemy przyjąć za równą $\hbar \sqrt{\frac{1}{2}(1 + \frac{1}{2})} = \sqrt{3} \hbar / 2$ (patrz (18.4a)). Z rozważań tych wynika oszacowanie

$$\frac{\sqrt{3} \hbar}{2} \approx \frac{2}{5} m_e R_e^2 \omega_e. \quad (18.9)$$

Prędkość liniowa (ruchu obrotowego) na równiku kulki wynosi $v = \omega_e R_e$, zatem

$$\hbar \approx \frac{4}{5\sqrt{3}} m_e R_e v \quad \Rightarrow \quad v \approx \frac{5\sqrt{3}}{4} \frac{\hbar}{m_e R_e}, \quad (18.10)$$

przy czym warto zauważyć, że im mniejszy promień R_e , tym większa prędkość v . Dla oszacowania liczbowego v weźmy $R_e = 2.82 \cdot 10^{-15} m$ (co jest tzw. klasycznym promieniem elektronu). Wartości liczbowe pozostałych stałych są znane, więc otrzymujemy

$$\begin{aligned} v &\approx \frac{4}{5\sqrt{3}} \cdot \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 2.82 \cdot 10^{-15}} \approx 0.089 \cdot 10^{12} \left(\frac{m}{s} \right) \\ &\approx \frac{8.89}{3} \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \approx 296 \cdot c. \end{aligned} \quad (18.11)$$

Prędkość równikowa wirującego elektronu zapewniająca właściwą wartość wewnętrznego momentu pędu (tj. spinu) jest więc prawie 300 razy większa od prędkości światła. Jest to oczywista bzdura. Ponownie przekonujemy się, że spin elektronu nie może być związany z wirowaniem czegokolwiek.

Wniosek : Spin jest wielkością czysto kwantowo-mechaniczną i nie ma żadnego odpowiednika klasycznego. Możemy powiedzieć, że elektron ma spin, tak samo zresztą jak ma masę i ładunek. Innymi słowy spin elektronu jest jego właściwością, w tym samym sensie co masa czy ładunek.

18.3 Macierze Pauliego i operatory spinu 1/2

Wymiar przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2}$ wynosi 2. Przestrzeń ta jest izomorficzna z przestrzenią wektorową \mathbb{C}^2 . Wobec tego dowolny wektor z tej przestrzeni można reprezentować dwuwymiarowym "słupkiem". Dlatego też przyjmiemy odpowiedniość

$$|s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (18.12a)$$

$$|s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (18.12b)$$

Oczywiście te dwa wektory tworzą bazę w dwuwymiarowej przestrzeni wektorowej (nad ciałem liczb zespolonych). Dowolny wektor z rozważanej przestrzeni można więc zapisać jako kombinację liniową

$$|\psi\rangle = \alpha_+|+\rangle + \alpha_-|-\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (18.13)$$

Wektor sprzężony do $|\psi\rangle$ to bra $\langle\psi|$ o postaci "wiersza"

$$\langle\psi| = \alpha_+\langle+| + \alpha_-\langle-| = (\alpha_+^*, \alpha_-^*). \quad (18.14)$$

Iloczyn skalarny dwóch wektorów zapisujemy (zgodnie z regułami mnożenia macierzy)

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (\beta_+^*, \beta_-^*) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \beta_+^*\alpha_+ + \beta_-^*\alpha_-. \quad (18.15)$$

I wreszcie, warunek normowania przyjmuje postać

$$1 = \|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = |\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 \quad (18.16)$$

Operatory działające w rozważanej przestrzeni są macierzami 2×2 . Przestrzeń operatorów jest więc 4-wymiarowa. Jako bazę w przestrzeni operatorów można wybrać macierz jednostkową oraz trzy macierze (zwane macierzami Pauliego)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (18.17)$$

gdzie indeksację (x, y, z) stosujemy wymiennie z $(1, 2, 3)$.

Operatorem spinu 1/2 (np. elektronu) jest wówczas

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad (18.18)$$

czyli więc każdej ze składowych spinu odpowiada

$$S_k = \frac{1}{2} \hbar \sigma_k, \quad k = 1, 2, 3. \quad (18.19)$$

Sprawdzamy dalej, że przy tak zadanej reprezentacji: stany spinowe przez (18.12), zaś S_k przez (18.18) i (18.19) wszystkie, powyżej wprowadzone własności operatora spinu są spełnione.

Własności macierzy Pauliego

Macierze Pauliego są w sposób jawnym zadane wzorami (18.17). Wszystkie podane niżej własności można sprawdzić bezpośrednimi (i bardzo prostymi) rachunkami, dlatego też podamy je tutaj bez dowodów, czy wyprowadzeń.

Macierze Pauliego spełniają relacje komutacyjne

$$[\sigma_j, \sigma_k] = 2i \varepsilon_{jkn} \sigma_m, \quad (18.20)$$

które, wraz z definicją (18.18), zapewniają spełnienie kanonicznych relacji (18.3) dla operatora spinu 1/2. Kwadraty macierzy Pauliego to macierz jednostkowa

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{1}}. \quad (18.21)$$

Macierze Pauliego antykomutują, to znaczy

$$\{\sigma_j, \sigma_k\} = \sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_j = 2\delta_{jk}. \quad (18.22)$$

Macierze Pauliego są bezśladowe i unimodularne

$$\text{Tr}\{\sigma_k\} = 0, \quad \det\{\sigma_k\} = -1. \quad (18.23)$$

Wartości własne wszystkich trzech macierzy Pauliego są równe ± 1 . Dzięki temu, dla wszystkich trzech operatorów S_k mamy

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad - \text{wartości własne operatorów } S_k, \quad (k = x, y, z). \quad (18.24)$$

W zasadzie rezultat ten jest zaskakujący, możnaby się go jednak spodziewać. Wynika on stąd, że wszystkie kierunki w przestrzeni są równouprawnione. Który z nich umówimy się nazywać osią z jest właśnie kwestią umowy. Równie dobrze może pełnić tę samą rolę dowolny inny kierunek – stąd rezultat (18.24).

Macierze Pauliego są często spotykane w praktycznych zastosowaniach i mają cały szereg pozytycznych własności. Przedstawimy tu niektóre z nich.

Lemat 18.1 *Iloczyn dwóch macierzy Pauliego dany jest wzorem*

$$\sigma_j \sigma_k = \delta_{jk} + i \varepsilon_{jkm} \sigma_m. \quad (18.25)$$

Dowód. Jeśli $j = k$ to $\delta_{jj} = 1$, zaś $\varepsilon_{jjm} = 0$ i wtedy teza wynika z (18.21). Jeżeli $j \neq k$ to $\delta_{jk} = 0$, wówczas teza wynika z dodania stronami relacji komutacyjnej (18.20) i antykomutacyjnej (18.22). ■

Lemat 18.2 *Niech $\vec{\mathbf{A}}$ i $\vec{\mathbf{B}}$ będą dwoma wielkościami wektorowymi, które komutują z macierzami Pauliego. Zachodzi relacja*

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{A}})(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{B}}) = \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}}) \quad (18.26)$$

Wielkości $\vec{\mathbf{A}}$ i $\vec{\mathbf{B}}$ mogą być operatorami, które nie komutują między sobą. Ich porządek po lewej i prawej stronie równości jest utrzymany.

Dowód. W dowodzie korzystamy z relacji (18.25). Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{A}})(\vec{\sigma} \cdot \vec{\mathbf{B}}) &= \sigma_k A_k \sigma_m B_m \\ &= (\delta_{km} + i \varepsilon_{kmn} \sigma_n) A_k B_m \\ &= A_k B_k + i \sigma_n \varepsilon_{nkm} A_k B_m \\ &= \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \sigma_n (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}})_n \\ &= \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{\mathbf{A}} \times \vec{\mathbf{B}}). \end{aligned} \quad (18.27)$$

Zatem lemat jest udowodniony. ■

W wielu zagadnieniach fizycznych opis stanu układu można sprowadzić do dwuwymiarowej przestrzeni wektorowej. Wektory $|\pm\rangle$ i macierze Pauliego stanowią wówczas bardzo pożyteczne narzędzie badawcze. Podane wyżej relacje, spełniane przez macierze Pauliego są punktem wyjścia do wyprowadzenia całego szeregu innych (bardzo użytecznych) relacji. Podamy dwa przykłady wyrażeń, których dowody są umieszczone w *Uzupełnieniach*:

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos \beta + i \sigma_k \sin \beta \quad (18.28)$$

$$e^{i\beta\sigma_k} \sigma_j e^{-i\beta\sigma_k} = \begin{cases} \sigma_j, & \text{gdy } j = k, \\ \sigma_j \cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta), & \text{gdy } j \neq k. \end{cases} \quad (18.29)$$

Operatory spinu 1/2

Na podstawie definicji (18.18) i postaci macierzy Pauliego (18.17) piszemy

$$\vec{\mathbf{S}} = \left(\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right). \quad (18.30)$$

Na mocy własności (18.21) otrzymujemy dalej

$$\vec{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (18.31)$$

Zbadajmy działanie operatora \vec{S}^2 na stany $|\pm\rangle$. Dostajemy

$$\begin{aligned} \vec{S}^2 |+\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{3}{4} \hbar^2 |+\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |+\rangle, \end{aligned} \quad (18.32)$$

i analogicznie

$$\vec{S}^2 |-\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |+\rangle, \quad (18.33)$$

Widzimy więc, że stany $|\pm\rangle$ są rzeczywiście stanami własnymi operatora \vec{S}^2 i odpowiadają liczbie kwantowej $s = \frac{1}{2}$. Jest to oczywiście zgodne z relacją (18.4a) wynikającą z postulatów Pauliego. Co więcej, w oczywisty sposób mamy

$$\begin{aligned} S_z |+\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} |+\rangle, \\ S_z |-\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle, \end{aligned} \quad (18.34)$$

czyli (zgodnie z warunkiem (18.4b)) stany $|\pm\rangle$ odpowiadają liczbom kwantowym $m_s = \pm\frac{1}{2}$ właściwym dla $s = \frac{1}{2}$, tak jak to wynika z ogólnej teorii momentu pędu. Często mówi się, że stan $|+\rangle$ to "spin w góre", zaś stan $|-\rangle$ to "spin w dół"

18.4 Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie 1/2

18.4.1 Wektory stanu – spinory

Fakt, że cząstki mają spin sprawia, że musimy rozszerzyć zbiór obserwabli niezbędnych do pełnego opisu stanu cząstki. Zupełne zbiory obserwabli komutujących (ZZOK) jakimi posługiwaliśmy się do tej pory muszą zostać powiększone o operatory \vec{S}^2 oraz S_3 . Zazwyczaj (dla cząstki danego typu) liczba kwantowa s – wartość własna \vec{S}^2 , jest ustalona. Wszystkie kety dla danej cząstki odpowiadają tej jednej wartości s , więc operator \vec{S}^2 , choć potrzebny do utworzenia ZZOK, służy tylko do ustalenia s . Operator S_3 określa liczbę kwantową m_s , która może przyjmować $(2s + 1)$ różnych wartości. Liczbę m_s musimy uwzględnić przy opisie stanu cząstki. Przestrzeń zmiennych określających stan cząstki musi zatem "wzrosnąć", aby uwzględnić zmienne spinowe.

Nie będziemy tu prowadzić ogólnych rozważań dla dowolnego spinu (tj. dla dowolnej wartości liczby kwantowej s). Ograniczymy się do przypadku $s = \frac{1}{2}$ (elektronu). Warto jednak pamiętać, że omówione tu własności można dość łatwo uogólnić.

Cząstce o spinie $s = \frac{1}{2}$ przypisujemy tzw. spinor dwuskładnikowy

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) &= \langle \vec{r}, m_s = +\frac{1}{2} | \psi \rangle \\ \psi_-(\vec{r}) &= \langle \vec{r}, m_s = -\frac{1}{2} | \psi \rangle \end{pmatrix}, \quad (18.35)$$

gdzie $|\psi_+(\vec{r})|^2$ oraz $|\psi_-(\vec{r})|^2$ są, odpowiednio, gęstościami prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} ze spinem "w góre" lub "w dół". W ogólnym przypadku funkcje ψ_+ i ψ_- mogą być różne.

W wielu zastosowaniach praktycznych mamy do czynienia z sytuacją prostszą, a mianowicie taką, że spinor (18.35) możemy zapisać w postaci (w reprezentacji położeniowej)

$$\Psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (18.36)$$

Mówimy wtedy, że zmienne orbitalne i spinowe rozdzielają się (faktoryzują). W tym przypadku $|\psi(\vec{r})|^2$ jest (jak zwykle) gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu \vec{r} , zaś $|\alpha_+|^2$ i $|\alpha_-|^2$ to, odpowiednio, prawdopodobieństwa spinu cząstki w stanie "w góre" lub "w dół". Interpretacja taka narzuca więc konieczność oddzielnego unormowania

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r |\psi(\vec{r})|^2 = 1, \quad (18.37a)$$

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1. \quad (18.37b)$$

Iloczyn skalarny dwóch spinorów typu (18.36) obliczamy w dość oczywisty sposób – wynikający z rozdzielenia zmiennych oraz z reguł sprzężenia hermitowskiego

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Psi \rangle &= \int d^3r \Phi^\dagger(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \begin{pmatrix} \beta_+^* & \beta_-^* \end{pmatrix} \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) [\beta_+^* \alpha_+ + \beta_-^* \alpha_-] \\ &= \langle \phi | \psi \rangle [\beta_+^* \alpha_+ + \beta_-^* \alpha_-]. \end{aligned} \quad (18.38)$$

Zestawiając tę definicję z warunkami (18.37) stwierdzamy, że spinor $\Psi(\vec{r})$ jest unormowany

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle [|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2] = 1, \quad (18.39)$$

czego zresztą należało się spodziewać, a zgodnie z (18.37) ka każda część spinora (18.36) jest unormowana oddziennie.

18.4.2 Operatory i ich działanie na spinory

Dalej pozostajemy przy naszej uproszczonej sytuacji, gdy spinor Ψ ma postać (18.36).

Przestrzeń zmiennych opisujących cząstkę (elektron) o spinie $\frac{1}{2}$ została rozszerzona. Zamiast "zwykłej" funkcji falowej mamy dwuwymiarowy spinor postaci (18.36). W związku z tym musimy też rozszerzyć koncepcję operatora. Operator działający na spinor złożony jest z części orbitalnej i części spinowej. Niech \hat{A} oznacza operator orbitalny (w reprezentacji położeniowej). Niech \hat{S} będzie operatorem spinowym, który dla cząstki o spinie $s = \frac{1}{2}$ jest reprezentowany przez hermitowską macierz 2×2 , której współczynniki S_{jk} , ($j, k = 1, 2$), są liczbami zespolonymi. Złożenie tych dwóch operatorów zapiszemy jako $(\hat{A} \otimes \hat{S})$, czyli jako tak zwany iloczyn tensorowy operatorów. Działanie tego operatora na spinor $\Psi(\vec{r})$ zdefiniujemy następująco

$$\begin{aligned} (\hat{A} \otimes \hat{S}) \Psi(\vec{r}) &= (\hat{A} \otimes \hat{S}) \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= (\hat{A} \psi(\vec{r})) \begin{pmatrix} S_{11} \alpha_+ + S_{12} \alpha_- \\ S_{21} \alpha_+ + S_{22} \alpha_- \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18.40)$$

Zapis poprzez iloczyn tensorowy może wydawać się nieco mylący, ale to tylko zapis. W wielu wypadkach pomija się znak \otimes , lecz sens formuły pozostaje bez zmian. W efekcie część orbitalna \hat{A} operatora $\hat{A} \otimes \hat{S}$ działa tylko na $\psi(\vec{r})$ – część orbitalną spinora. Część spinowa operatora działa tylko na część spinową spinora zgodnie z regułami mnożenia macierzy. W szczególności, gdy na spinor działa jedynie operator orbitalny to piszemy

$$\begin{aligned} \hat{A} \Psi(\vec{r}) &= \hat{A} \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = (\hat{A} \otimes \hat{1}) \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= (\hat{A} \psi(\vec{r})) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18.41)$$

Gdy zaś na spinor działa wyłącznie operator spinowy to wtedy

$$\begin{aligned} \hat{S} \Psi(\vec{r}) &= \hat{S} \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = (\hat{1} \otimes \hat{S}) \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} S_{11} \alpha_+ + S_{12} \alpha_- \\ S_{21} \alpha_+ + S_{22} \alpha_- \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18.42)$$

Powyższe wzory są dość ogólne dlatego też podamy prosty przykład. Rozważymy spinory typu (18.36),

Przykład. Złożenie operatorów orbitalnego i spinowego

W reprezentacji położeniowej z -owa składowa operatora momentu pędu to $L_z = -i\hbar\partial/\partial\varphi$ (współrzędne sferyczne). Wobec tego dla spinora postaci (18.36) dostajemy

$$L_z S_z \Psi(\vec{r}) = (L_z \otimes S_z) \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (18.43)$$

Operator $S_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_z$, a więc odpowiada mu macierz

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (18.44)$$

Biorąc powyższą macierz i stosując regułę (18.40) otrzymujemy dalej

$$L_z S_z \Psi(\vec{r}) = \left(-i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial \varphi} \right) \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ -\alpha_- \end{pmatrix}. \quad (18.45)$$

Relację tę możemy zapisać w formie macierzowej

$$L_z S_z \Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} -\frac{i\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right) & 0 \\ 0 & \frac{i\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \alpha_+ \\ \psi(\vec{r}) \alpha_- \end{pmatrix}, \quad (18.46)$$

Macierz o współczynnikach operatorowych występującą w powyższym wyrażeniu możemy więc utożsamić z operatorem $(L_z \otimes S_z)$ działającym na przestrzeni

18.4.3 Obliczanie prawdopodobieństw i wartości oczekiwanych

Nadal rozważamy spinory postaci (18.36) unormowane zgodnie z relacjami (18.37) lub (18.39).

Wartość oczekiwana obserwabli reprezentowanej przez operator $(\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}})$ (zgodnie z notacją wprowadzoną powyżej) obliczamy w reprezentacji położeniowej w następujący sposób.

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) | \Psi \rangle = \int d^3r \Psi^\dagger(\vec{r}) (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) \Psi(\vec{r}). \quad (18.47)$$

Stosując więc reguły sprzężenia hermitowskiego oraz wyrażenie (18.40) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) | \Psi \rangle &= \\ &= \int d^3r (\alpha_+^*, \alpha_-^*) \psi^*(\vec{r}) [\hat{A} \psi(\vec{r})] \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \alpha_+ + \mathcal{S}_{12} \alpha_- \\ \mathcal{S}_{21} \alpha_+ + \mathcal{S}_{22} \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= (\alpha_+^*, \alpha_-^*) \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \alpha_+ + \mathcal{S}_{12} \alpha_- \\ \mathcal{S}_{21} \alpha_+ + \mathcal{S}_{22} \alpha_- \end{pmatrix} \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r}) \\ &= [\alpha_+^* (\mathcal{S}_{11} \alpha_+ + \mathcal{S}_{12} \alpha_-) + \alpha_-^* (\mathcal{S}_{21} \alpha_+ + \mathcal{S}_{22} \alpha_-)] \\ &\quad \times \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (18.48)$$

Człon w nawiasie kwadratowym możemy zapisać jako $\langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle$ gdzie $|\chi_s\rangle$ jest spinorem

$$|\chi_s\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}, \quad (18.49)$$

zaś \hat{S} jest reprezentowane przez (hermitowską) macierz 2×2 . Stwierdzamy więc, że dla stanu opisanego spinorem

$$\Psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \langle \vec{r} | \psi \rangle | \chi_s \rangle, \quad (18.50)$$

wartość oczekiwana obserwabli $(\hat{A} \otimes \hat{S})$ zapisujemy w postaci

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle. \quad (18.51)$$

Ze wzoru tego w szczególności widzimy, że przy obliczaniu wartości oczekiwanej obserwabli spinowej

$$\langle \Psi | (\hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathcal{S}}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle = \langle \chi_s | \hat{\mathcal{S}} | \chi_s \rangle, \quad (18.52)$$

bowiem część spinowa jest unormowana oddzielenie (patrz (18.37b)). Natomiast dla obserwabli orbitalnej mamy

$$\langle \Psi | (\hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}}) | \Psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \langle \chi_s | \chi_s \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (18.53)$$

gdyż zgodnie z (18.37a) część spinowa jest też unormowana.

Rozdział 19

Dodawanie momentów pędu

19.1 Całkowity moment pędu

19.1.1 Przypomnienie z mechaniki klasycznej

W mechanice klasycznej, gdy rozpatrujemy układ cząstek oddziałujących (przy czym zakładamy, że oddziaływanie spełnia III-cią zasadę dynamiki) pokazuje się, że momenty pędu poszczególnych cząstek mogą ulegać zmianom, jednak całkowity moment pędu takiego układu

$$\vec{\mathcal{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mathcal{L}}_i = \text{const.}, \quad (19.1)$$

jest wielkością zachowaną. Podobna sytuacja ma miejsce w mechanice kwantowej.

19.1.2 Przykład kwantowo-mechaniczny

Rozważmy dwie cząstki (numerowane przez indeksy 1 i 2) poruszające się w polu centralnym (wspólnym dla obu cząstek). Założmy, że cząstki te nie oddziałują ze sobą, zatem każda oddzielnie ma hamiltonian (dla $k = 1, 2$)

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(r_k), \quad (19.2)$$

zaś ∇_k^2 to laplasjan względem współrzędnych k -tej cząstki. Składowe momentu pędu każdej z cząstek spełniają kanoniczne relacje komutacyjne

$$[L_i^{(j)}, H_k] = 0, \quad i = 1, 2, 3; \quad j, k = 1, 2. \quad (19.3)$$

Przypadek $j = k$ dyskutowaliśmy już uprzednio (cząstka w polu centralnym), zaś dla $j \neq k$ relacja ta jest odzwierciedleniem faktu, że różne cząstki mają różne współrzędne. Oczywiście więc moment pędu każdej z cząstek komutuje z sumą hamiltonianów. Wniosekujemy stąd, że sumaryczny moment pędu komutuje z hamiltonianami (ich sumą), a więc jest stałą ruchu (tak jak w mechanice klasycznej).

Jeżeli jednak cząstki oddziałują ze sobą, to sytuacja nie jest już tak prosta. Założymy, że energia potencjalna oddziaływania cząstek zależy jedynie od odległości między nimi: $\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \phi(r_{12})$, a więc hamiltonian to

$$H = H_1 + H_2 + \phi(r_{12}). \quad (19.4)$$

Zbadamy teraz moment pędu jednej z cząstek, np. wybierzemy składową $L_z^{(1)}$. Obliczamy komutator z hamiltonianem całkowitym. Otrzymujemy

$$[L_z^{(1)}, H] = [L_z^{(1)}, H_1] + [L_z^{(1)}, H_2] + [L_z^{(1)}, \phi(r_{12})]. \quad (19.5)$$

W myśl poprzednich uwag, dwa pierwsze komutatory znikają. Pozostaje ostatni komutator, który zapisujemy w reprezentacji położeniowej

$$[L_z^{(1)}, H] = -i\hbar \left[\left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right), \phi(r_{12}) \right]. \quad (19.6)$$

Obliczając komutator, pamiętamy, że jest to operator działający na pewną (dowolną) funkcję falową ψ , a zatem wykonując różniczkowania dostajemy

$$\begin{aligned} [L_z^{(1)}, H] \psi &= -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \phi \psi + i\hbar \phi \left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \psi \\ &= -i\hbar \left(x_1 \psi \frac{\partial \phi}{\partial y_1} - y_1 \psi \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right). \end{aligned} \quad (19.7)$$

Na mocy dowolności funkcji falowej ψ , mamy więc

$$[L_z^{(1)}, H] = -i\hbar \left(x_1 \frac{\partial \phi}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right). \quad (19.8)$$

Pozostaje znaleźć pochodne energii potencjalnej ϕ

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_1} = \frac{\partial \phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial x_1} = \frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial r_{12}} \cdot \frac{\partial |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}{\partial x_1} = \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \cdot \frac{(x_1 - x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (19.9)$$

W zupełnie analogiczny sposób znajdziemy

$$\frac{\partial \phi}{\partial y_1} = \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \cdot \frac{(y_1 - y_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (19.10)$$

Wykorzystując obie obliczone pochodne w komutatorze (19.8) dostajemy

$$\begin{aligned} [L_z^{(1)}, H] &= -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{x_1(y_1 - y_2) - y_1(x_1 - x_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \\ &= -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{y_1 x_2 - x_1 y_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right), \end{aligned} \quad (19.11)$$

co na ogół jest różne od zera. W każdym bądź razie nie widać żadnych przyczyn, dla których moglibyśmy oczekiwąć, że komutator ten zniknie. Wnioskujemy więc, że w układzie

dwóch częstek oddziałujących moment pędu jednej z nich nie jest zachowany (rozumowanie powyższe możemy powtórzyć dla pozostałych składowych). Możemy także przeprowadzić te same obliczenia, ale dla drugiej części. Wówczas, przez prostą zamianę indeksów otrzymamy

$$[L_z^{(2)}, H] = -i\hbar \frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}} \left(\frac{y_2 x_1 - x_2 y_1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right), \quad (19.12)$$

skąd wynika, że moment pędu drugiej części też nie jest zachowany.

Dodajmy jednak oba uzyskane komutatory stronami

$$[L_z^{(1)} + L_z^{(2)}, H] = 0. \quad (19.13)$$

(analogiczne relacje mamy także dla dwóch pozostałych składowych). Wobec tego, bez trudu wykażemy, że

$$[\vec{L}_T^2, H] = 0, \quad (19.14)$$

gdzie $\vec{L}_T = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Oczywiście wnioskujemy, że całkowity (sumaryczny) moment pędu układu jest wielkością stałą – jest zachowany (tak samo jak w mechanice klasycznej). Wniosek ten nie jest nieoczekiwany, jeśli uświadomimy sobie, że nawiasy Poissona z mechaniki klasycznej przenoszą się na komutatory w mechanice kwantowej.

19.1.3 Oddziaływanie spin-orbita – dyskusja wstępna

Opisując uprzednio atom wodoropodobny nie uwzględnialiśmy spinu elektronu. Hamiltonian atomu (przy wszystkich niezbędnych założeniach, omawianych w poprzednich rozdziałach), był postaci

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r), \quad (19.15)$$

gdzie $V(r)$ – potencjał coulombowski. W rozwiązaniu zagadnienia własnego korzystaliśmy z faktu, że

$$[L_k, H] = 0, \quad [\vec{L}^2, H] = 0, \quad (19.16)$$

skąd oczywiście wynika, że orbitalny moment pędu jest stałą ruchu. Ponadto, operator momentu pędu ma własności komutacyjne

$$[L_k, \vec{L}^2] = 0. \quad (19.17)$$

Ze względu na wypisane reguły komutacyjne, operatory H_0 , \vec{L}^2 oraz L_3 tworzyły ZZOK, dla którego szukaliśmy funkcji i wartości własnych.

Jeżeli jednak uwzględnimy spin elektronu, to musimy ZZOK uzupełnić operatorami \vec{S}^2 i S_3 (ten pierwszy niewiele wnosi, bo spin elektronu $s = \frac{1}{2}$, czyli jest ustalony). Oczywiście operatory spinu wchodzą do ZZOK, komutują bowiem ze wszystkimi operatorami zależnymi od zmiennych orbitalnych. Spin jest więc także stałą ruchu.

W dalszej części wykładu pokażemy, że w bardziej realistycznym modelu atomu należy uwzględnić tak zwane oddziaływanie spin-orbita, które sprawia, że hamiltonian atomu trzeba uzupełnić za pomocą wyrażenia

$$H_{SO} = \xi(r) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}, \quad (19.18)$$

gdzie $\xi(r)$ jest funkcją odległości elektronu od centrum siły coulombowskiej (w praktyce od jądra). Naturę fizyczną tego oddziaływania i postać funkcji $\xi(r)$ omówimy później. Zbadajmy teraz bardziej formalne konsekwencje pojawienia się dodatkowego członu w hamiltonianie. Mamy więc teraz hamiltonian postaci

$$H = H_0 + H_{SO}. \quad (19.19)$$

Rozważmy składową orbitalnego momentu pędu i jej komutator z nowym hamiltonianem

$$[L_k, H] = [L_k, H_0 + H_{SO}] = [L_k, H_{SO}], \quad (19.20)$$

bowiem komutator z H_0 znika. Idąc dalej, mamy

$$[L_k, H] = [L_k, \xi(r) L_p S_p] = \xi(r) S_p [L_k, L_p], \quad (19.21)$$

bo funkcja $\xi(r)$ nie zależy od kątów, a spin nie zależy od zmiennych orbitalnych. Na mocy kanonicznych relacji komutacyjnych otrzymujemy

$$\begin{aligned} [L_k, H] &= \xi(r) S_p i\hbar \varepsilon_{kps} L_s = i\hbar \xi(r) \varepsilon_{kps} S_p L_s \\ &= i\hbar \xi(r) (\vec{\mathbf{S}} \times \vec{\mathbf{L}})_k. \end{aligned} \quad (19.22)$$

Powtarzając bardzo podobne obliczenia, dla składowych spinu dostaniemy

$$\begin{aligned} [S_k, H] &= [S_k, H_{SO}] = \xi(r) L_p [S_k, S_p] = \xi(r) L_p i\hbar \varepsilon_{kps} S_s \\ &= i\hbar \xi(r) \varepsilon_{kps} L_p S_s = i\hbar \xi(r) (\vec{\mathbf{L}} \times \vec{\mathbf{S}})_k. \end{aligned} \quad (19.23)$$

Zwróćmy uwagę, że choć operatory L_p i S_q komutują, to jednak nie wolno (bez zmiany znaku) zamienić kolejności indeksów w tensorze ε_{ijk} (iloczyn wektorowy zmienia znak przy zamianie kolejności jego czynników). Oba powyższe komutatory nie znikają. A zatem w układzie (atomie), w którym występuje oddziaływanie spin-orbita, ani $\vec{\mathbf{L}}$ ani $\vec{\mathbf{S}}$ nie są stałymi ruchu, nie są zachowywane. Ponieważ operatory L_3 i S_3 nie komutują z hamiltonianem (19.19) więc przestają być dobrymi kandydatami do konstrukcji ZZOK.

Dodajmy jednak komutatory (19.22) i (19.23) stronami

$$[L_k + S_k, H] = i\hbar \xi(r) [(\vec{\mathbf{L}} \times \vec{\mathbf{S}})_k + (\vec{\mathbf{S}} \times \vec{\mathbf{L}})_k] = 0. \quad (19.24)$$

co wynika z komutacji $\vec{\mathbf{L}}$ i $\vec{\mathbf{S}}$, oraz z antysymetrii iloczynu wektorowego. Oczywiście więc sumaryczny (całkowity) moment pędu cząstki o spinie $\vec{\mathbf{S}}$ i orbitalnym momencie pędu $\vec{\mathbf{L}}$, zdefiniowany jako suma

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}, \quad (19.25)$$

jest stałą ruchu, bowiem z (19.24) wynika oczywiście

$$[J_k, H] = 0. \quad (19.26)$$

Co więcej, w zupełnie analogiczny sposób obliczymy komutator

$$\begin{aligned} [\vec{J}^2, H] &= [J_k J_k, H] = J_k [J_k, H] + [J_k, H] J_k \\ &= J_k [L_k + S_k, H] + [L_k + S_k, H] J_k = 0. \end{aligned} \quad (19.27)$$

Z naszej dyskusji wynika, że L_3 i S_3 nie mogą wchodzić do ZZOK odpowiadającego hamiltonianowi $H = H_0 + H_{SO}$. Z drugiej strony, na mocy relacji komutacyjnych (19.25) i (19.27) widzimy, że kandydatami do nowego ZZOK będą operatory \vec{J}^2 i J_3 . Aby jednak omówić ZZOK właściwy dla atomu, w którym występuje oddziaływanie spin-orbita, musimy najpierw zbadać naturę i własności operatora $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

19.2 Dodawanie dwóch momentów pędu

19.2.1 Dyskusja i wprowadzenie

Z obu powyższych przykładów wynika konieczność kwantowo-mechanicznego dodawania dwóch momentów pędu i to niezależnie od ich natury orbitalnej czy spinowej. Operatory można dodawać (choć trzeba przy tym uważać, w jakich przestrzeniach one działają). Jak jednak wyglądają wartości i wektory własne operatora będącego sumą, jakie są dopuszczalne zakresy ich zmienności. Na pytania tego typu postaramy się teraz odpowiedzieć.

Rozważać będziemy sytuację ogólną i badać

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2, \quad (19.28)$$

gdzie \vec{j}_1 i \vec{j}_2 są operatorami momentu pędu (dowolnej natury fizycznej) posiadającymi wszelkie własności typowe dla momentu pędu. Składowe $j_k^{(1)}$ pierwszego momentu pędu \vec{j}_1 spełniają kanoniczne relacje komutacyjne

$$[j_k^{(1)}, j_p^{(1)}] = i\hbar \varepsilon_{kpq} j_q^{(1)}, \quad k, p, q = 1, 2, 3. \quad (19.29)$$

Operator ten ma ortonormalne stany własne $|j_1 m_1\rangle$, takie że

$$\vec{j}_1^2 |j_1 m_1\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 m_1\rangle, \quad (19.30a)$$

$$j_3^{(1)} |j_1 m_1\rangle = \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle. \quad (19.30b)$$

Liczba kwantowa $j_1 > 0$ (przypadek $j_1 = 0$ jest) przyjmuje wartości całkowite lub połówkowe. Liczba kwantowa m_1 przyjmuje wartości od $-j_1$ do $+j_1$, zmieniając się co 1. Dla ustalonej liczby kwantowej j_1

- mamy $(2j_1 + 1)$ stanów różniących się liczbami kwantowymi m_1 ;

- operator \vec{j}_1 działa w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_1)$, które mają wymiar $\dim \mathcal{E}(j_1) = 2j_1+1$;
- operator \vec{j}_1 (ani też żadna z jego funkcji) nie wyprowadza wektorów stanu poza podprzestrzeń $\mathcal{E}(j_1)$.

Zupełnie analogiczne relacje obowiązują i dla drugiego momentu pędu. Dla porządku wypiszemy je. A więc mamy relację komutacyjną

$$[j_k^{(2)}, j_p^{(2)}] = i\hbar \varepsilon_{kpq} j_q^{(2)}, \quad k, p, q = 1, 2, 3. \quad (19.31)$$

Ortonormalne stany $|j_2 m_2\rangle$, spełniają zagadnienia własne

$$\vec{j}_2^2 |j_2 m_2\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_2 m_2\rangle, \quad (19.32a)$$

$$j_3^{(2)} |j_2 m_2\rangle = \hbar m_2 |j_2 m_2\rangle. \quad (19.32b)$$

Liczba kwantowa j_2 jest nieujemna i całkowita lub połówkowa. Natomiast druga liczba kwantowa $m_2 = -j_2, \dots, +j_2$ zmienia się co 1. Dla ustalonego j_2 mamy $(2j_2+1)$ stanów o różnych liczbach kwantowych m_2 , operator \vec{j}_2 działa w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_2)$ o wymiarze $(2j_2+1)$ i nie wyprowadza z niej wektorów stanu.

Przypomnijmy jeszcze, że w teorii operatorów momentu pędu wprowadziliśmy operatory podnoszące i obniżające $j_{\pm}^{(k)} = j_1^{(k)} \pm i j_2^{(k)}$, $(k = 1, 2)$. Operatory te działając w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(j_k)$ na stany $|j_k m_k\rangle$ podnoszą lub obniżają liczbę m_k :

$$\begin{aligned} j_{\pm}^{(1)} |j_1 m_1\rangle &= \hbar \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 m_1 \pm 1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j_1 \mp m_1)(j_1 \pm m_1 + 1)} |j_1 m_1 \pm 1\rangle, \end{aligned} \quad (19.33a)$$

$$\begin{aligned} j_{\pm}^{(2)} |j_2 m_2\rangle &= \hbar \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_2 m_2 \pm 1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j_2 \mp m_2)(j_2 \pm m_2 + 1)} |j_2 m_2 \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (19.33b)$$

Zwróćmy także uwagę, że operatory \vec{j}_1 i \vec{j}_2 są niezależne. Działają w różnych podprzestrzeniach, więc

$$[\vec{j}_1, \vec{j}_2] = 0, \quad \text{lub równoważnie} \quad [j_k^{(1)}, j_p^{(2)}] = 0. \quad (19.34)$$

Celem naszym jest zbadanie operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ (19.28). Operatorowi temu odpowiada przestrzeń $(2j_1+1)(2j_2+1)$ -wymiarowa, bo dla każdego wektora z $\mathcal{E}(j_1)$ (a jest ich $2j_1+1$) mamy $(2j_2+1)$ wektorów z $\mathcal{E}(j_2)$, i na odwrót. Chcemy poszukać odpowiedzi na kilka pytań:

- Jakie są najważniejsze własności operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$?
- Jakie ma on wartości własne?
- Jak skonstruować bazę w przestrzeni $\mathcal{E}(J)$, która jest $(2j_1+1)(2j_2+1)$ -wymiarowa?

19.2.2 Podstawowe własności operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$

Przede wszystkim badamy relację komutacyjną dla składowych operatora $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$.

$$\begin{aligned} [J_k, J_p] &= [j_k^{(1)} + j_k^{(2)}, j_p^{(1)} + j_p^{(2)}] \\ &= [j_k^{(1)}, j_p^{(1)}] + [j_k^{(1)}, j_p^{(2)}] \\ &\quad + [j_k^{(2)}, j_p^{(1)}] + [j_k^{(2)}, j_p^{(2)}]. \end{aligned} \quad (19.35)$$

Drugi i trzeci komutator znikają, bowiem oba dodawane momenty pędu są z założenia niezależne (19.34). Pierwszy i czwarty wynikają z kanonicznych relacji komutacyjnych (19.29) i (19.31), otrzymujemy więc

$$[J_k, J_p] = i\hbar\varepsilon_{kpr}j_r^{(1)} + i\hbar\varepsilon_{kpr}j_r^{(2)} = i\hbar\varepsilon_{kpr}J_r. \quad (19.36)$$

Operator $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ spełnia więc kanoniczne relacje komutacyjne właściwe dla momentu pędu. Możemy więc go nazwać operatorem całkowitego (sumarycznego) momentu pędu. Na mocy ogólnej teorii wnioskujemy, że istnieją stany $|JM\rangle$ o własności

$$\langle JM | J'M' \rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}, \quad (19.37)$$

a więc ortonormalne, które ponadto spełniają równania własne

$$\vec{J}^2 |JM\rangle = \hbar^2 J(J+1) |JM\rangle, \quad (19.38a)$$

$$J_3 |JM\rangle = \hbar M |JM\rangle, \quad (19.38b)$$

gdzie $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. Możemy także i tutaj wprowadzić operatory podnoszący i obniżający $J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$:

$$J_{\pm} |JM\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |JM \pm 1\rangle \quad (19.39)$$

O liczbie kwantowej J wiemy, że jest nieujemna i całkowita lub połówkowa. W celu jej wyznaczenia rozumujemy w sposób następujący. Operatory \vec{j}_1 i \vec{j}_2 (dla ustalonych liczb j_1 i j_2) działają w podprzestrzeni stanów $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ rozpiętej przez wektory $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ i mającej wymiar równy $(2j_1+1)(2j_2+1)$. W tej samej podprzestrzeni działa także operator \vec{J} , który, jako funkcja \vec{j}_1 i \vec{j}_2 , nie wyprowadza wektorów poza tę podprzestrzeń. Wobec tego operator \vec{J} dzieli tę podprzestrzeń na bloki o określonych liczbach J , przy czym każdy blok jest $(2J+1)$ -wymiarowy (bo tyle jest liczb M dla danego J). Powyższe stwierdzenia możemy sformułować inaczej. Stany własne operatorów \vec{j}_1 i \vec{j}_2 , dla danych (ustalonych) wartości liczb j_1 i j_2 tworzą

$$\{ |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \} - \text{baza w } \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2). \quad (19.40)$$

Baza ta ma wymiar $(2j_1+1)(2j_2+1)$. Stany własne operatora \vec{J} tworzą natomiast bazę

$$\{ |JM\rangle \} - \left\{ \begin{array}{l} \text{pewna liczba bloków, każdy} \\ \text{o wymiarze } (2J+1) \end{array} \right\}. \quad (19.41)$$

Ponieważ mówimy o tej samej podprzestrzeni (w której działają różne operatory) więc obie bazy muszą być równoliczne. Wnioskujemy, że liczba J musi się zmieniać od pewnego J_{min} do J_{max} , w ten sposób aby

$$\sum_{J_{min}}^{J_{max}} (2J + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \quad (19.42)$$

Musimy więc ustalić liczby J_{min} oraz J_{max} , a także dokładnie określić zależność między bazami (19.40) i (19.41). Zanim do tego przejdziemy zauważmy, że wektory bazy (19.40), tj. $|j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle$ są stanami własnymi operatora J_3 , ponieważ

$$\begin{aligned} J_3 |j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle &= \left(j_3^{(1)} + j_3^{(2)}\right) |j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (19.43)$$

Niestety jednak nie są to stany własne operatora \vec{J}^2 . Wynika to stąd, że

$$\vec{J}^2 = \left(\vec{j}_1 + \vec{j}_2\right)^2 = \vec{j}_1^2 + \vec{j}_2^2 + 2\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2, \quad (19.44)$$

gdzie iloczyn mieszany jest konsekwencją relacji (19.34). Nie wiemy, jak iloczyn $\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2$ działa na wektory $|j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle$, dlatego też nie możemy stwierdzić, czy badane są wektorami własnymi \vec{J}^2 . Do iloczynu skalarnego wchodzą wszystkie składowe, więc iloczyn ten będzie zawierać operatory podnoszące i obniżające $j_{\pm}^{(1)}$ i $j_{\pm}^{(2)}$. Oznacza to, że iloczyn skalarny $\vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2$ będzie mieścić stany o liczbach m_1 , $m_1 \pm 1$ oraz m_2 i $m_2 \pm 1$. A zatem widzimy, że na ogólny stan $|j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle$ nie są stanami własnymi \vec{J}^2 .

19.2.3 Wartości własne (liczby kwantowe) J oraz M

Operatory \vec{J}^2 i J_3 mają wartości własne oznaczone odpowiednio przez J i M . Ich własności wynikają z ogólnej teorii momentu pędu. Jak już mówiliśmy, problem polega na ustaleniu zakresu zmienności przede wszystkim liczby J . Jeśli to ustalimy, to z ogólnej teorii będziemy wiedzieć jakie są dopuszczalne M (dla danego J). Pomocą jest tu fakt, że stany $|j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle$ są stanami własnymi operatora J_3 . Z jednej strony mamy

$$J_3 |JM\rangle = \hbar M |JM\rangle, \quad (19.45)$$

zaś z drugiej (por. (19.43)) otrzymaliśmy

$$J_3 |j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_2\rangle |j_2 m_2\rangle. \quad (19.46)$$

W naturalny sposób wnioskujemy więc, że

$$M = m_1 + m_2. \quad (19.47)$$

Na podstawie ogólnej teorii momentu pędu wnioskujemy dalej, że $M_{max} = [m_1]_{max} + [m_2]_{max} = j_1 + j_2$. Oczywiście M_{max} musi odpowiadać J_{max} , a zatem

$$J_{max} = j_1 + j_2. \quad (19.48)$$

Pierwszy krok naszej analizy jest gotowy. Pozostaje określić odpowiednie J_{min} . Zanim do tego przejdziemy, zauważmy, że z uzyskanego rezultatu wynikają następujące wnioski

- Jeśli j_1 i j_2 są całkowite, to J też jest całkowite;
- Jeśli j_1 i j_2 są połówkowe, to J jest całkowite;
- Jeśli j_1 jest całkowite, a j_2 połówkowe (lub odwrotnie), to J jest połówkowe.
- Możliwe wartości liczby J rozpadają się na dwie klasy (tak jak w ogólnej teorii momentu pędu). Ponieważ M zmienia się zawsze co 1, więc J zmienia się także co 1 i jest albo połówkowe albo całkowite.

W dalszych rozważaniach przydatne są dwa następujące lematy¹.

Lemat 19.1 *Dla liczb całkowitych zachodzi relacja*

$$\sum_{k=0}^N (2k+1) = (N+1)^2. \quad (19.49)$$

Trywialny dowód przez indukcję pomijamy. ■

Lemat 19.2 *Dla liczb całkowitych zachodzi relacja*

$$\sum_{N_{min}}^{N_{max}} (2k+1) = (N_{max}+1)^2 - N_{min}^2. \quad (19.50)$$

Dowód. W oczywisty sposób mamy

$$\sum_{N_{min}}^{N_{max}} (2k+1) = \sum_{k=0}^{N_{max}} (2k+1) - \sum_{k=0}^{N_{min}-1} (2k+1). \quad (19.51)$$

Dwukrotne zastosowanie poprzedniego lematu daje natychmiast tezę. ■

Wracamy teraz do poszukiwania J_{min} . Wiemy już, że $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego w warunku (19.42) stosujemy lemat (19.50) i piszemy

$$\sum_{J_{min}}^{j_1+j_2} (2J+1) = (j_1 + j_2 + 1)^2 - J_{min}^2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \quad (19.52)$$

Elementarne wymnożenie i uproszczenie prowadzi do równania

$$J_{min}^2 = j_1^2 + j_2^2 - 2j_1j_2 = (j_1 - j_2)^2. \quad (19.53)$$

A stąd oczywiście wynika (J_{min} nie może być ujemne)

$$J_{min} = |j_1 - j_2|, \quad (19.54)$$

co stanowi poszukiwany rezultat. Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie dwóch ważnych wniosków.

¹Tutaj rozważamy sytuację gdy liczba kwantowa J jest całkowita, a więc liczby j_1 i j_2 są obie albo całkowite albo połówkowe. Przypadek J połówkowego omówimy w *Uzupełnieniach*.

1. Przy dodawaniu momentów pędu o ustalonych liczbach kwantowych j_1 i j_2 powstaje sumaryczny moment pędu, dla którego liczba J przyjmuje wartości

$$J = (j_1 + j_2), (j_1 + j_2) - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (19.55)$$

Liczby M są odpowiednie do J (zgodnie z ogólną teorią). Przebiegają co jeden od $-J$ do J .

2. Jeśli liczby j_1 i j_2 są ustalone, to przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$, w której stany złożone $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ tworzą $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -wymiarową bazę, jest podzielona na podprzestrzeń $\mathcal{E}(J)$. Każda z podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ ma wymiar równy $(2J + 1)$, zaś liczba kwantowa J zmienia się co jeden od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$.

Rozważania przedstawione powyżej dotyczyły sytuacji, gdy składane momenty pędu są oba całkowite albo oba połówkowe, a więc liczba kwantowa J jest całkowita. Fakt ten znajduje swe odbicie w treści lematów (19.49) oraz (19.50). Należy jednak podkreślić, że uzyskane rezultaty są także słuszne gdy składamy momenty pędu całkowity i połówkowy, a więc gdy liczba kwantowa J jest połówkowa. Uzasadnienie tego stwierdzenia znajduje się w *Uzupełnieniach i ćwiczeniach*.

19.2.4 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 i \mathbf{J}_3

Ogólna dyskusja

Zajmiemy się teraz konstrukcją kolejnych podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$. Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (dla ustalonych j_1 i j_2) została podzielona na bloki $\mathcal{E}(J)$, gdzie liczba kwantowa J zmienia się od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego możemy napisać

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2) = \mathcal{E}(J = j_1 + j_2) &\oplus \mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1) \oplus \\ &\oplus \dots \oplus \mathcal{E}(J = |j_1 - j_2|) \end{aligned} \quad (19.56)$$

Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ tworzą wektory

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \in \mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2), \quad (19.57)$$

które nazwiemy bazą niesprzężoną. Natomiast wektory

$$|j_1 j_2, JM\rangle \in \bigoplus_{J=J_{min}}^{J_{max}} \mathcal{E}(J), \quad (19.58)$$

nazwiemy bazą sprzężoną. Będziemy szukać związków pomiędzy wektorami obu baz, lecz najpierw poczytamy pewne uwagi.

- Po lewej stronie (19.58) ustalone liczby j_1 i j_2 służą jako parametry pomocnicze (żeby pamiętać, iż składamy momenty pędu odpowiadające liczbom j_1 i j_2).

- Stany obu baz są stanami własnymi operatora J_3 (porównaj relacje (19.45)–(19.47) i ich dyskusję). Wobec tego w związkach pomiędzy bazami musi być spełniony warunek

$$M = m_1 + m_2. \quad (19.59)$$

- Obie bazy rozpinają tę samą przestrzeń, są więc równoliczne i każda z nich zawiera po $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ wektorów. Zatem ich wymiary

$$\begin{aligned} \dim [\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)] &= \dim \left[\bigoplus_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \mathcal{E}(J) \right] \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \end{aligned} \quad (19.60)$$

Podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$

Przypadek ten odpowiada maksymalnej wartości $J = J_{\max} = j_1 + j_2$. Wobec tego liczba M może przybierać $(2J + 1) = [2(j_1 + j_2) + 1]$ wartości, co mówi nam, że

$$\dim \mathcal{E}(J = j_1 + j_2) = 2(j_1 + j_2) + 1. \quad (19.61)$$

Podprzestrzeń ta zawiera wektory postaci $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M\rangle$. Maksymalna wartość $M_{\max} = J_{\max} = j_1 + j_2$. Ponieważ obowiązuje warunek (19.47), tj. $M = m_1 + m_2$, więc M_{\max} musi odpowiadać $m_1 = j_1$ oraz $m_2 = j_2$. Wnioskujemy więc, że wektorowi bazy sprzężonej $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle$ musi odpowiadać wektor $|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle$ z bazy niesprzężonej. Napiszemy więc

$$|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle, \quad (19.62)$$

co także określa relację faz pomiędzy obydwoma wektorami.

Kolejne wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ odpowiadają wartościom liczby M zmniejszającej się od $M = j_1 + j_2$ co jeden. Stany te zbudujemy stosując operator obniżający (19.39), którego działanie na wektory bazy sprzężonej zapiszemy teraz jako

$$J_- |j_1 j_2, J M\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |j_1 j_2, J M-1\rangle. \quad (19.63)$$

Kładąc po obu stronach $J = M = j_1 + j_2$, otrzymamy

$$\begin{aligned} J_- |j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle &= \\ &= \hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (19.64)$$

Zamieniając miejscami lewą i prawą stronę, wyrażamy J_- jako sumę dwóch momentów pędu: $J_- = j_-^{(1)} + j_-^{(2)}$, a także podstawiamy relację (19.62). Dostajemy

$$\begin{aligned} &|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} J_- |j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} (j_-^{(1)} + j_-^{(2)}) |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle. \end{aligned} \quad (19.65)$$

Stosując wyrażenia (19.33) odpowiednio dla $m_1 = j_1$ w pierwszym składniku i dla $m_2 = j_2$ w drugim, obniżamy liczby kwantowe m_1 i m_2 :

$$\begin{aligned}
 & |j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle = \\
 & = \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \\
 & \quad \times \left[\hbar \sqrt{j_1(j_1 + 1) - j_1(j_1 - 1)} |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \right. \\
 & \quad \left. + \hbar \sqrt{j_2(j_2 + 1) - j_2(j_2 - 1)} |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle \right] \\
 & = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \\
 & \quad + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle
 \end{aligned} \tag{19.66}$$

Nietrudno sprawdzić, że tak otrzymany wektor jest unormowany i ortogonalny do wektora poprzedniego, tj. do (19.62). Widzimy również, że wektor bazy sprzężonej z $M = j_1 + j_2 - 1$ jest kombinacją liniową dwóch wektorów bazy niesprzężonej, w których $m_1 = j_1 - 1$ i $m_2 = j_2$, oraz $m_1 = j_1$ i $m_2 = j_2 - 1$. W obu przypadkach oczywiście spełniony jest warunek $M = m_1 + m_2$.

Możemy dalej kontynuować tę procedurę i badać kolejny wektor bazy sprzężonej, należący do podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$. Wektorem takim jest wektor $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$. Robimy to analogicznie, działając operatorem J_- na obie strony wzoru (19.66). Otrzymamy wówczas

$$\begin{aligned}
 & |j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 2\rangle = \\
 & = \begin{cases} \text{kombinacja liniowa trzech wektorów :} \\ |j_1, m_1 = j_1 - 2; j_2, m_2 = j_2\rangle \\ |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle \\ |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 2\rangle \end{cases}
 \end{aligned} \tag{19.67}$$

gdzie konkretne wartości trzech współczynników kombinacji liniowej można dość prosto wyliczyć. Procedura taka jest żmudna, ale w końcu wyczerpiemy podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ konstruując wektory $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2, M\rangle$ bazy sprzężonej jako kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej.

Podprzestrzeń $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$

Kolejny blok charakteryzuje liczba J o jeden mniejsza niż J_{max} , a więc $J = j_1 + j_2 - 1$. W tym wypadku, liczba $M_{max} = j_1 + j_2 - 1$, zaś $M_{min} = -j_1 - j_2 + 1$. Wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$ jest więc o dwa mniejszy niż poprzedniej

$$\dim \mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1) = 2(j_1 + j_2) - 1. \tag{19.68}$$

Rozumowanie nasze biegnie podobnie jak w poprzednim przypadku. W podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$ wektorem o największej możliwej wartości liczbowej M jest wektor $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$. Ponieważ zawsze $M = m_1 + m_2$ więc oczekujemy, że wektor ten jest kombinacją liniową dwóch wektorów bazy niesprzężonej

$$\begin{aligned} & |j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &= \alpha |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \\ &+ \beta |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle, \end{aligned} \quad (19.69)$$

bowiem tylko w ten sposób można wyprodukować $M = j_1 + j_2 - 1 = m_1 + m_2$. Wektor (19.69) powinien być unormowany, a zatem powinien być spełniony warunek

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. \quad (19.70)$$

W tym miejscu musimy przypomnieć sobie, że w badanej w poprzednim punkcie podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$ występuje wektor (19.66) z tą samą liczbą $M = j_1 + j_2 - 1$. Wobec tego musimy zażądać, aby wektory (19.66) i (19.69) były ortogonalne. Ponieważ wektory bazy niesprzężonej są z założenia ortonormalne, więc żądanie ortogonalności sprowadza się do warunku

$$\alpha \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} + \beta \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} = 0. \quad (19.71)$$

Równania (19.70) i (19.71) łatwo rozwiązujemy otrzymując $|\alpha|$ i $|\beta|$. Określają więc one liczby α i β z dokładnością do czynnika fazowego, który może być dowolny. Aby jednoznacznie określić wektory bazy sprzężonej, potrzebna jest jakaś konwencja wyboru faz (do tego problemu wróćmy dalej). Konwencja taka rzeczywiście istnieje, za jej pomocą przyjmujemy wybór: β rzeczywiste i dodatnie, wtedy z (19.71) wynika, że α jest ujemne.

W ten sposób mamy

$$\alpha = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}. \quad (19.72)$$

Wobec tego związek (19.69) przybiera postać

$$\begin{aligned} & |j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle = \\ &= -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \\ &+ \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (19.73)$$

Zbudowaliśmy więc pierwszy wektor (z maksymalnymi J i M) należący do podprzestrzeni $\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$. Następnie otrzymamy aplikując odpowiednią ilość razy operator $J_- = j_-^{(1)} + j_-^{(2)}$. Nietrudno zauważyc, że kolejny wektor $|j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$ powstający z wektora (19.73) przez zastosowanie J_- będzie kombinacją liniową typu wektora (19.67), z którym trzeba będzie go ortogonalizować.

Dalsze podprzestrzenie $\mathcal{E}(J')$

Niech $J = J'$. W podprzestrzeni $\mathcal{E}(J')$ (o wymiarze $2J' + 1$) budujemy najpierw wektor z maksymalną możliwą wartością liczby M , tj. wektor

$$|j_1j_2, J', M = J'\rangle. \quad (19.74)$$

Wektor ten jest kombinacją liniową wektorów $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ (należących do bazy niesprzężonej) takich, że spełniony jest warunek $M = m_1 + m_2$. Żądanie unormowania wektora (19.74) daje pierwsze równanie wiążące współczynniki kombinacji liniowej. Co więcej, w podprzestrzeniach $\mathcal{E}(J)$ takich, że $J > J'$, występowały już wektory z liczbami $M = M' = J'$. Konstruowany wektor (19.74) musi być ortogonalny do wektorów zbudowanych w poprzednich krokach. Warunki ortogonalności prowadzą do dalszych równań na współczynniki kombinacji, jaką jest wektor (19.74). Wyznaczając te współczynniki (wybierając fazy według pewnej konwencji) budujemy w końcu wektor (19.74). Następnie stosujemy operator J_- i konstruujemy dalsze wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J')$. Procedura ta, choć wydaje się być koncepcyjnie prosta, jest bardzo pracochłonna.

Podsumowanie

Zamieszczona tabela zbiera wyniki naszej dyskusji. Przedstawia ona wektory podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ dla kolejnych J zmieniających się od $J_{max} = j_1 + j_2$ do $J_{min} = |j_1 - j_2|$. Pionowe kolumny są utworzone przez wektory postaci $|j_1j_2, JM\rangle$ baz sprzężonych rozpinających podprzestrzenie $\mathcal{E}(J)$. W wektorach tych (dla zwartości zapisu) nie zostały wpisane, pełniące rolę parametrów pomocniczych, liczby j_1 i j_2 . Ponadto, liczba J występująca w każdym z wektorów jest określona "numerem" odpowiedniej podprzestrzeni (pierwszy wiersz tabeli). Podkreślimy, że wszystkie wektory wypisane w tabeli są wzajemnie ortonormalne.

Warto jest także popatrzeć na tę tabelę "poziomo", to jest wzduż jej wierszy. W pierwszym wierszu mamy tylko jeden wektor, który zgodnie z (19.62) jest równy

$$|j_1j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle. \quad (19.75)$$

W drugim wierszu mamy wektory które są kombinacjami liniowymi (19.66) lub (19.73). Możemy więc napisać

$$\left\{ \begin{array}{l} |j_1j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \\ |j_1j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle \end{array} \right\} \xleftarrow{komb. \ lin.} \left\{ \begin{array}{l} |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle \\ |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \end{array} \right\}, \quad (19.76)$$

co oznacza, że każdy wektor z lewej jest pewną kombinacją liniową dwóch wektorów z prawej.

$\mathcal{E}(J = j_1 + j_2)$	$\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 1)$	$\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 2)$	$\mathcal{E}(J = j_1 + j_2 - 3)$	$\mathcal{E}(J = j_1 - j_2)$
$ J, M = j_1 + j_2\rangle$					
$ J, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$				
$ J, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 2\rangle$			
$ J, M = j_1 + j_2 - 3\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 3\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 3\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 3\rangle$	$ J, M = j_1 + j_2 - 3\rangle$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	$ J, M = j_1 - j_2 \rangle$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$ J, M = -j_1 - j_2 + 3\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 3\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 3\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 3\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 3\rangle$	
$ J, M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 2\rangle$	
$ J, M = -j_1 - j_2 + 1\rangle$	$ J, M = -j_1 - j_2 + 1\rangle$				
$ J, M = -j_1 - j_2\rangle$					

Analogicznie możemy napisać dla trzeciego wiersza tabeli

$$\left\{ \begin{array}{l} |j_1j_2, J=j_1+j_2, M=j_1+j_2-2\rangle \\ |j_1j_2, J=j_1+j_2-1, M=j_1+j_2-2\rangle \\ |j_1j_2, J=j_1+j_2-2, M=j_1+j_2-2\rangle \end{array} \right\} \xleftarrow{\text{komb. lin.}} \left\{ \begin{array}{l} |j_1, m_1=j_1; j_2, m_2=j_2-2\rangle \\ |j_1, m_1=j_1-1; j_2, m_2=j_2-1\rangle \\ |j_1, m_1=j_1-2; j_2, m_2=j_2\rangle \end{array} \right\}, \quad (19.77)$$

w którym każdy wektor po lewej jest kombinacją trzech po prawej. Możemy dalej kontynuować wypisywanie podobnych związków, aż wreszcie dojdziemy do $J=|j_1-j_2|$ i skończymy tym samym całą procedurę.

19.3 Współczynniki Clebscha-Gordana (CG)

19.3.1 Wprowadzenie

Przestrzeń $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (dla ustalonych j_1 i j_2) rozpięta przez wektory bazy niesprzężonej

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \quad (19.78)$$

podzieliliśmy na bloki $\mathcal{E}(J)$ rozpięte przez wektory $|j_1j_2, JM\rangle$. Pokazaliśmy, że wektory bazy sprzężonej są kombinacjami liniowymi wektorów bazy niesprzężonej. Obie bazy są równoliczne, bo rozpinają (choć na różne sposoby) jedną i tę samą przestrzeń. Wobec tego na relację pomiędzy wektorami obu baz możemy spojrzeć inaczej. Związek między obiema bazami musi być dany przez pewną transformację unitarną (bowiem tylko taka zachowuje ortonormalność). Szukamy więc transformacji

$$|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \xleftarrow{\text{unitarnie}} |JM\rangle \equiv |j_1j_2, JM\rangle \quad (19.79)$$

przy omówionych już warunkach, jakie muszą spełniać liczby J i M . Relację (19.79) zapisujemy teraz bardziej formalnie. Transformacja unitarna pomiędzy obiema dyskutowanymi bazami ma postać

$$\begin{aligned} |j_1j_2, JM\rangle &= \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1j_2, JM\rangle \end{aligned} \quad (19.80a)$$

$$= \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle, \quad (19.80b)$$

gdzie skorzystaliśmy z relacji zupełności dla podprzestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (przy ustalonych j_1 i j_2). Współczynniki tworzące unitarną macierz przejścia od bazy niesprzężonej do

sprzężonej

$$\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2, JM \rangle = C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM}, \quad (19.81)$$

nazywamy współczynnikami Clebscha-Gordana (w skrócie CG). Podkreślimy raz jeszcze, że liczby j_1 oraz j_2 są tu ustalone (pełnią rolę parametrów). Współczynniki CG tworzą więc macierz kwadratową o wymiarach $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \times (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, bo tyle możliwych wartości przebiegają zbiory par liczb (m_1, m_2) oraz (J, M) (co zresztą określa wymiary przestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$). Elementy tej macierzy są numerowane zarówno przez liczby m_1 i m_2 , jak i przez J i M . Ze względu na dosyć skomplikowany sposób numeracji współczynników CG, metoda ich zapisu w postaci typowej tablicy liczbowej jest kwestią umowy. Pewne przykłady omówimy w dalszych częściach wykładu. Ogólne formuły pozwalające jawnie obliczyć wartości współczynników CG są bardzo złożone. Dalszą dyskusję ograniczymy do spraw zasadniczych i nie będziemy się zajmować szczegółami teorii.

Zwrócić uwagę, że relacje (19.80) wyrażają wektory bazy sprzężonej jako pewne kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej. Wobec tego współczynniki CG są identyczne z współczynnikami kombinacji liniowych omawianych w poprzedniej części tego rozdziału. A zatem przedstawione metody konstrukcji bazy sprzężonej można wykorzystać do znalezienia odpowiednich współczynników CG.

19.3.2 Własności współczynników CG

Przedstawimy najważniejsze własności współczynników Clebscha-Gordana (CG) (19.81). Będziemy na ogół pomijać ścisłe dowody, skupiając się raczej na intuicyjnym omówieniu i wyjaśnieniu ich własności.

A. Nierówność trójkąta

Jak wiemy, liczby j_1 i j_2 odgrywają rolę parametrów, natomiast liczba J określająca całkowity moment pędu spełnia warunek (19.55), czyli

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (19.82)$$

Warunek ten nazywamy nierównością trójkąta. Współczynniki CG, których numery nie spełniają nierówności trójkąta są tożsamościowo równe zeru.

Na nierówność trójkąta można po prostu spojrzeć geometrycznie. Dowolny z boków trójkąta musi mieć długość nie mniejszą niż bezwzględna wartość różnicy długości dwóch pozostałych boków, i nie większą niż suma tych dwóch długości. Intuicyjnie wiemy, że suma dwóch wektorów tworzy trzeci bok trójkąta, w którym dwa pozostałe boki to dwa dodawane wektory.

B. Warunek na wartość liczby M

Jak już dyskutowaliśmy, zarówno wektory bazy niesprzężonej jak i sprzężonej są wektorami własnymi operatora J_3 . Dlatego też dla liczby M zachodzi relacja $M = m_1 + m_2$, (por. (19.47)). Współczynniki CG muszą więc wiązać tylko te stany, które spełniają ten warunek. Innymi słowy żądamy, aby współczynniki CG miały własność

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \equiv 0, \quad \text{jeśli} \quad m_1 + m_2 \neq M, \quad (19.83)$$

co oczywiście można zapisać równoważnie

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \neq 0, \quad \text{wtedy i tylko wtedy, gdy} \quad m_1 + m_2 = M. \quad (19.84)$$

C. Relacje ortogonalności dla współczynników CG

Współczynniki CG tworzą macierz unitarną, a więc powinny spełniać relacje ortogonalności właściwe dla macierzy tego typu. Jednak ich numeracja nie jest taka, do jakiej jesteśmy przyzwyczajeni. Dlatego też wyprowadzimy odpowiednie związki pomiędzy współczynnikami CG.

W naszych rozważaniach wykazaliśmy, że obie bazy są ortonormalne. Skorzystajmy więc z relacji ortonormalności dla bazy sprzężonej

$$\langle j_1 j_2, J' M' | j_1 j_2, JM \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}. \quad (19.85)$$

Wykorzystując relację zupełności dla podprzestrzeni $\mathcal{E}(j_1) \otimes \mathcal{E}(j_2)$ (przy czym liczby kwantowe j_1 i j_2 są ustalone) możemy napisać

$$\begin{aligned} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1 j_2, J' M' | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2, JM \rangle \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \left(C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J' M'} \right)^* C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \end{aligned} \quad (19.86)$$

co stanowi pierwszą z poszukiwanych relacji ortogonalności dla współczynników CG. Zwróćmy tutaj uwagę, że podwójna suma (suma względem m_1 i m_2) jest w gruncie rzeczy zbyteczna. Ponieważ musi być spełniony warunek (19.83), więc na przykład $m_2 = M - m_1$. Wybierając M i sumując po m_1 w każdym nieznikającym składniku indeks m_2 jest automatycznie ustalony.

Drugą relację ortogonalności otrzymamy w podobny sposób, ale "odwracając" rozumowanie. Zaczynamy od bazy niesprzężonej, dla której mamy warunek ortonormalności

$$\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 m'_1; j_2 m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (19.87)$$

Relacja zupełności dla sumy podprzestrzeni $\mathcal{E}(J)$ musi uwzględniać fakt, że liczba J zmienia się w ramach nierówności trójkąta, tj. od $J_{min} = |j_1 - j_2|$ do $J_{max} = j_1 + j_2$. Wobec tego mamy teraz

$$\sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_{M=-J}^J |j_1 j_2, JM\rangle \langle j_1 j_2, JM| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (19.88)$$

Stosując (19.88) we wzorze (19.87) dostajemy

$$\begin{aligned} \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} &= \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_M \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j_1 j_2, JM \rangle \langle j_1 j_2, JM | j_1 m'_1; j_2 m'_2 \rangle \\ &= \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_M C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \left(C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM} \right)^*, \end{aligned} \quad (19.89)$$

a to jest druga relacja ortogonalności dla współczynników CG. W tym przypadku liczby m_1 i m_2 automatycznie określają $M = m_1 + m_2$, zatem suma względem M ogranicza się do jednego składnika (czyli znak sumy po M jest w gruncie rzeczy zbędny).

W obu relacjach ortogonalności występują sprzężenia zespolone współczynników CG. Pokażemy dalej, że można tak wybrać fazy, aby były one rzeczywiste, a więc "gwiazdka" oznaczająca sprzężenie zespolone jest w gruncie rzeczy zbyteczna, piszemy ją raczej dla porządku.

Współczynniki CG są (niestety) zapisywane w dość skomplikowany sposób. Formuły (19.80) wskazują jednak, że współczynniki te tworzą po prostu macierz przejścia z bazy niesprzężonej do bazy sprzążonej. Relacje ortogonalności zapewniają, że macierz przejścia jest unitarna (a nawet ortogonalna, bo współczynniki CG są rzeczywiste). Dzięki temu baza ortonormalna przechodzi w bazę ortonormalną, tak jak być powinno. Co więcej, jak zaraz pokażemy, współczynniki CG zapewniają także przejście w drugą stronę. Możemy więc napisać

$$\begin{pmatrix} \text{baza niesprzężona} \\ |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \end{pmatrix} \xleftarrow[\text{transformacja unitarna}]{\text{współczynniki CG}} \begin{pmatrix} \text{baza sprzążona} \\ |j_1 j_2; JM\rangle \end{pmatrix} \quad (19.90)$$

i (jeśli tylko znamy odpowiednią macierz) możemy przechodzić od jednej bazy do drugiej.

D. Przejście od bazy sprzążonej do niesprzężonej

Formuła (19.80) definiująca współczynniki CG jest transformacją unitarną pozwalającą wyrazić wektory bazy sprzążonej przez wektory bazy niesprzężonej. Poszukamy teraz transformacji odwrotnej: z bazy sprzążonej do niesprzężonej. Wymaga to odwrócenia macierzy unitarnej. Najprościej to zrobić w następujący sposób. Przypomnijmy relację (19.80)

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \quad (19.91)$$

Pomnóżmy ją stronami przez współczynnik Clebscha-Gordana $(C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM})^*$, a potem przesumujmy względem liczb J oraz M zmieniających się w odpowiednich zakresach. W rezultacie dostaniemy

$$\begin{aligned} \sum_J \sum_M (C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM})^* |j_1 j_2, JM\rangle &= \\ &= \sum_J \sum_M \sum_{m_1} \sum_{m_2} (C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM})^* C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (19.92)$$

Suma względem J i M po prawej stronie odtwarza relację ortogonalności (19.89), a więc produkuje odpowiednie delta Kroneckera. A zatem mamy

$$\begin{aligned} \sum_J \sum_M (C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM})^* |j_1 j_2, JM\rangle &= \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (19.93)$$

Wykonując sumowanie, opuszczamy primy i dostajemy

$$|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle = \sum_{J=J_{min}}^{J_{max}} \sum_{M=-J}^J (C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM})^* |j_1 j_2, JM\rangle. \quad (19.94)$$

Suma względem M jest zbyteczna, bowiem zadane po lewej m_1 i m_2 automatycznie określają nieznikające współczynniki CG, dla których $M = m_1 + m_2$. Ponieważ (czego jeszcze nie wykazaliśmy) współczynniki CG są rzeczywiste, więc również znak sprzężenia zespolonego jest niepotrzebny.

E. Relacje rekurencyjne dla współczynników CG

Do obliczeń i badania własności współczynników CG bardzo wygodne są relacje rekurencyjne, którymi teraz się zajmiemy. Weźmy teraz relację (19.80b) lub (19.91)

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \quad (19.95)$$

Ponieważ $J_{\pm} = j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}$, więc na lewą stronę (19.95) możemy podzielić operatorem J_{\pm} (patrz (19.39)), a na prawą operatorem $j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}$ (por. (19.33)):

$$J_{\pm} |j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} (j_{\pm}^{(1)} + j_{\pm}^{(2)}) |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \quad (19.96)$$

Wobec relacji (19.33) i (19.39) mamy dalej

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |j_1 j_2, JM \pm 1\rangle &= \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1, m_1 \pm 1; j_2, m_2\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1, m_1; j_2, m_2 \pm 1\rangle \right]. \end{aligned} \quad (19.97)$$

Domykamy obie strony za pomocą bra $\langle j_1 m'_1; j_2 m'_2 |$. Po prawej korzystamy z ortonormalności wektorów bazy niesprzężonej

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \langle j_1 m'_1; j_2 m'_2 | j_1 j_2, JM \pm 1 \rangle = \\ & = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} \delta_{m'_1, m_1 \pm 1} \delta_{m'_2, m_2} \right. \\ & \quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2, m_2 \pm 1} \right] \end{aligned} \quad (19.98)$$

Iloczyn skalarny po lewej stronie to nic innego niż współczynnik CG (por. definicja (19.81)). Wykonując uważnie sumowania dostajemy

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM \pm 1} = \\ & = C_{j_1 m'_1 \mp 1, j_2 m_2}^{JM} \sqrt{j_1(j_1+1) - (m'_1 \mp 1)m'_1} \\ & \quad + C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2 \mp 1}^{JM} \sqrt{j_2(j_2+1) - (m'_2 \mp 1)m'_2}. \end{aligned} \quad (19.99)$$

Powyzszy związek pomiędzy różnymi współczynnikami CG jest poszukiwaną relacją rekurencyjną, która pozwala jawnie je konstruować. Dla przejrzystości zapisu wypiszmy powyzsze relacje oddzielnie

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J, M-1} = \\ & = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} C_{j_1 m_1+1, j_2 m_2}^{J, M} \\ & \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2+1}^{J, M}, \end{aligned} \quad (19.100a)$$

$$\begin{aligned} & \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J, M+1} \\ & = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} C_{j_1 m_1-1, j_2 m_2}^{J, M} \\ & \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2-1}^{J, M}. \end{aligned} \quad (19.100b)$$

F. Wybór fazy współczynników CG

Generalnie rzecz biorąc, współczynniki CG (jako współczynniki pewnych kombinacji liniowych) mogłyby być zespolone, choć oczywiście musiałyby spełniać np. relacje ortogonalności. Analizując w poprzedniej części wektory bazy sprzężonej jako kombinacje liniowe wektorów bazy niesprzężonej stwierdziliśmy, że wybór faz współczynników kombinacji jest w zasadzie dowolny. Jak się okazuje w praktycznych zastosowaniach, bardzo pozyteczne jest wybranie pewnej konwencji wyboru fazy i jej konsekwentne stosowanie. Wygodna i gdoś powszechnie przyjęta jest następująca konwencja:

$$C_{j_1 m_1 = j_1, j_2 m_2 = J - j_1}^{JJ} = \langle j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = J - j_1 | j_1 j_2, JJ \rangle \in \mathbb{R}_+. \quad (19.101)$$

Aby zrozumieć tą konwencję, zapiszmy rozkład (19.80), w którym $M = J$, a więc liczba M ma (dla danego J) maksymalną wartość

$$|j_1 j_2, JJ\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C_{j_1 m_1, j_2 m_2 = J - m_1}^{JJ} |j_1 m_1; j_2, m_2 = J - m_1\rangle. \quad (19.102)$$

Ponieważ tutaj $J = M = m_1 + m_2$ (zgodnie z warunkiem (19.84)), więc automatycznie $m_2 = J - m_1$ i jest ustalone, więc suma względem m_2 jest zbyteczna. Współczynnik, którego fazę narzuca konwencja (19.101) występuje w rozkładzie (19.102) jako ten, w którym liczba m_1 przyjmuje największą dozwoloną wartość, czyli $m_1 = j_1$. Wówczas liczba m_2 w (19.101) z konieczności wynosi $m_2 = J - j_1$. Nierówność trójkąta (19.82) wraz z relacją rekurencyjną (19.100b) zapewniają, że współczynnik wskazany w konwencji (19.101) nie może być równy zeru.

Przyjmując powyższą konwencję i stosując relacje rekurencyjne, nietrudno zorientować się, że w konsekwencji wszystkie współczynniki CG są rzeczywiste. Natomiast znaki kolejnych współczynników już mogą być różne. Nie ma prostego sposobu określenia znaków współczynników CG.

Aby zilustrować reguły (konwencję) wyboru faz rozważmy sytuację, gdy $J = j_1 + j_2 - 1$. Dla tego J największe możliwe M to oczywiście $M = J = j_1 + j_2 - 1$. Wobec tego kombinacja liniowa (19.102) przyjmuje w tym wypadku postać

$$\begin{aligned} |j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle &= \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C_{j_1 m_1, j_2 m_2 = J - m_1}^{J, M=J} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle. \end{aligned} \quad (19.103)$$

Rozważmy (idąc od góry) kolejne składniki sumy względem m_1 :

- Gdy $m_1 = j_1$, to $m_2 = M - m_1 = J - m_1 = j_1 + j_2 - 1 - j_1 = j_2 - 1$.
- Gdy $m_1 = j_1 - 1$, to $m_2 = M - m_1 = J - m_1 = j_1 + j_2 - 1 - j_1 + 1 = j_2$.
- Gdy $m_1 = j_1 - 2$, to $m_2 = M - m_1 = J - m_1 = j_1 + j_2 - 1 - j_1 + 2 = j_2 + 1$, co jest niemożliwe, bo m_2 jest ograniczone: $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$.

A więc suma (19.103) zawiera efektywnie tylko dwa niezerowe składniki

$$\begin{aligned} |j_1 j_2, J = j_1 + j_2 - 1, M = j_1 + j_2 - 1\rangle &= \\ &= C_{j_1, m_1=j_1, j_2 m_2=j_2-1}^{J, M=J} |j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2 - 1\rangle \\ &\quad + C_{j_1, m_1=j_1-1, j_2 m_2=j_2}^{J, M=J} |j_1, m_1 = j_1 - 1; j_2, m_2 = j_2\rangle \end{aligned} \quad (19.104)$$

Zestawiając to wyrażenie z relacją (19.69) widzimy, że możemy napisać

$$\beta = C_{j_1, m_1=j_1, j_2 m_2=j_2-1}^{J, M=J} \quad (19.105a)$$

$$\alpha = C_{j_1, m_1=j_1-1, j_2 m_2=j_2}^{J, M=J} \quad (19.105b)$$

gdzie oczywiście mamy $J = M = j_1 + j_2 - 1$. Konwencja wyboru faz (19.101) sprawia, że pierwszy z powyższych współczynników (tj. β) wybieramy rzeczywisty dodatni. Tak właśnie zrobiliśmy w (19.72), choć tam tego nie uzasadnialiśmy. Dlatego też, porównując (19.72) i (19.105), możemy wypisać dwa współczynniki CG dla $J = j_1 + j_2 - 1$:

$$C_{j_1, m_1=j_1, j_2 m_2=j_2-1}^{J, M=J} = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} \quad (19.106a)$$

$$C_{j_1, m_1=j_1-1, j_2 m_2=j_2}^{J, M=J} = -\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} \quad (19.106b)$$

G. Uwagi końcowe

Współczynniki CG pełnią bardzo ważną rolę w licznych zagadnieniach fizyki atomowej i molekularnej. Są one doskonale znane, ich konkretne wartości liczbowe (dla mnóstwa szczególnych przypadków), własności algebraiczne itp., są zebrane w różnorodnych tablicach i monografiach. Znane są jawne i bardzo ogólne wyrażenia dla współczynników CG, a także ich wzajemne relacje. Co więcej, możliwe jest uogólnienie polegające na tym, że można składać nie tylko dwa momenty pędu, ale także trzy i więcej.

Zagadnieniami tymi nie będziemy się tu zajmować, bowiem teoria momentu pędu mogłaby, sama z siebie, stanowić temat rocznego wykładu. Poprzestaniemy na przedstawionych informacjach i rozważymy pewne przykłady konkretnych obliczeń.

* * * * *

Rozdział 20

Stacjonarny rachunek zaburzeń

20.1 Istota problemu

W wielu praktycznych problemach i obliczeniach kwantowo-mechanicznych musimy rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (20.1)$$

lecz nie umiemy tego zrobić. Przedstawimy więc metodę przybliżoną dla przypadku, w którym hamiltonian H można zapisać w postaci

$$H = H_0 + V, \quad (20.2)$$

gdzie H_0 nazwiemy hamiltonianem niezaburzonym, zaś V – zaburzeniem. Przyjmiemy ponadto następujące założenia.

Po pierwsze, zarówno H_0 jak i V nie zależą jawnie od czasu, to znaczy

$$\frac{\partial}{\partial t} H_0 = \frac{\partial}{\partial t} V = 0. \quad (20.3)$$

Sytuację, w której pojawia się jawną zależność od czasu zajmiemy się oddziennie, konstruując tzw. rachunek zaburzeń z czasem (zależny od czasu).

Po drugie, zakładamy że potrafimy rozwiązać problem własny dla hamiltonianu niezaburzonego. Przyjmiemy, że H_0 ma znane dyskretne widmo $\{E_n^{(0)}\}$, oraz stany własne $\{|\varphi_n^i\rangle\}$, gdzie indeks n numeruje poziomy energetyczne, zaś indeks i stany zdegenerowane, tj. wszystkie różne stany, które odpowiadają jednej i tej samej energii $E_n^{(0)}$. A więc mamy

$$H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, g_n. \quad (20.4)$$

Odnoszącmy, że indeks n może odpowiadać jednej liczbie kwantowej numerującej stany, lub też pewnemu zbiorowi liczb kwantowych (a więc n może być tzw. multiindeksem). Podobnie indeks i , dla określonego n ma on g_n różnych wartości, czyli tyle ile wynosi krotność degeneracji poziomu energetycznego $E_n^{(0)}$. Zgodnie z ogólnymi zasadami wiemy,

że stany własne $\{|\varphi_n^i\rangle\}$ posiadają niezbędne własności, tzn. tworzą bazę w rozważanej przestrzeni stanów oraz spełniają warunki ortonormalności i zupełności

$$\langle \varphi_n^i | \varphi_m^j \rangle = \delta_{ij} \delta_{nm}, \quad \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle \langle \varphi_n^i| = \hat{1}. \quad (20.5)$$

Po trzecie, przyjmiemy że elementy macierzowe V (obliczane w bazie stanów własnych H_0) są małe w porównaniu z odpowiednimi elementami dla operatora H_0 . Innymi słowy, przyjmujemy że energie związane z oboma członami hamiltonianu spełniają oszacowanie

$$|E_{H_0}| \gg |E_V|, \quad (20.6)$$

co uściślimy zresztą dalej. Warunek ten pozwala uzasadnić, że oddziaływanie V jest tylko małym zaburzeniem w stosunku do członu głównego, którym jest H_0 .

Powyzsze założenie pozwala nam napisać

$$V = \lambda W, \quad (20.7)$$

gdzie λ jest małym, lecz dowolnym, parametrem pomocniczym. W praktyce oddziaływanie V często zawiera mały parametr. Natomiast operator W może mieć elementy macierzowe (energie – wartości oczekiwane) tego samego rzędu co hamiltonian niezaburzony H_0 .

Zapiszmy pełny hamiltonian w postaci

$$H = H(\lambda) = H_0 + \lambda W, \quad (20.8)$$

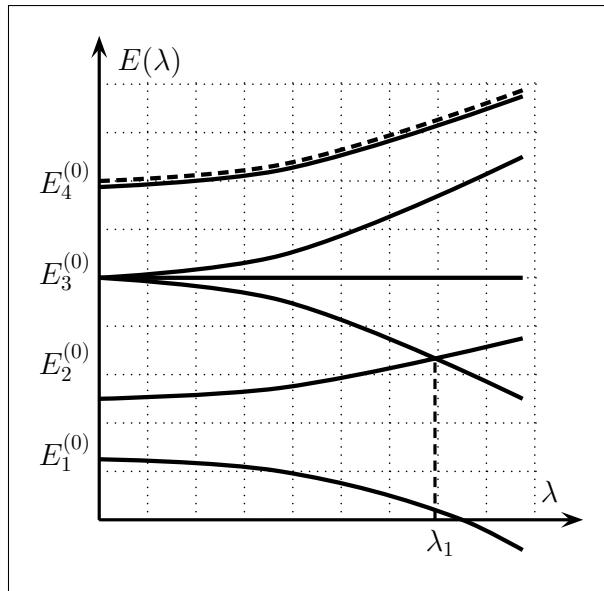
i przedyskutujmy w skrócie jego własności. Dla hamiltonianu tego możemy oczekować, że jego stany i wartości własne jakoś będą zależeć od parametru λ . Wobec tego zagadnienie własne (20.1) zapiszemy w postaci

$$H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle. \quad (20.9)$$

Oczywiście gdy $\lambda \rightarrow 0$ to $H(\lambda) = H_0$, a więc problem z oddziaływaniem redukuje się do problemu niezaburzonego, tzn., do równania (20.4). Wobec tego, oczekujemy, że

$$\text{dla } \lambda \rightarrow 0, \quad E(\lambda) \rightarrow E_n^{(0)} \quad (20.10)$$

Schematyczny rysunek (20.1) ilustruje przykład rozważanej sytuacji. Jeśli parametr $\lambda = 0$ (brak zaburzenia) to kolejnym energiom $E_n^{(0)}$ odpowiadają niezaburzone stany własne hamiltonianu H_0 . Energie $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$ są niezdegenerowane, $E_3^{(0)}$ jest zdegenerowana trzykrotnie, zaś $E_4^{(0)}$ dwukrotnie. Zaburzenie (gdy $\lambda > 0$) zmienia wartości energii (hamiltonianem jest już $H(\lambda)$, a nie H_0), a także częściowo usuwa degenerację. Zaburzona energia $E_3^{(0)}$ ulega rozszczepieniu na trzy podpoziomy i degeneracja zostaje usunięta. Natomiast w przypadku $E_4^{(0)}$ zaburzenie degeneracji nie usuwa. Zwróćmy uwagę, że dla pewnych wartości zaburzenia może się pojawić dodatkowa degeneracja. Tak dzieje się dla $\lambda = \lambda_1$.



Rys. 20.1: Energie zaburzone w funkcji parametru λ .

Tak więc problem nasz polega na znalezieniu (choćby przybliżonych) rozwiązań pełnego zagadnienia własnego (20.9) dla hamiltonianu $H(\lambda)$ na podstawie znanych rozwiązań dla hamiltonianu niezaburzonego.

Jedną z metod poszukiwania przybliżonych rozwiązań zagadnienia własnego (20.9) można zaproponować w następujący sposób. Przyjmijmy, że poszukiwane energie i stany własne można rozwiniąć w szeregi względem parametru λ :

$$E(\lambda) = \varepsilon^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \dots, \quad (20.11a)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi^{(3)}\rangle + \dots, \quad (20.11b)$$

gdzie współczynniki $\varepsilon^{(k)}$ oraz $|\phi^{(k)}\rangle$ nie zależą od parametru λ . Celem poszukiwanego przybliżenia jest wyliczeniu poprawek – choćby tylko kilku wyrazów rozwinięć.

Tu jednak powstaje pewna trudność. A mianowicie nasz problem może charakteryzować się degeneracją. Jeśli $E(\lambda)$ przy $\lambda \rightarrow 0$ dąży do zdegenerowanej energii $E_n^{(0)}$, to któremu spośród stanów $|\varphi_n^i\rangle$ odpowiada stan $|\phi^{(0)}\rangle$, do którego w myśl rozwinięcia (20.11b) zbiega $|\psi(\lambda)\rangle$.

Ze względu na tę trudność rozważymy oddzielnie najpierw przypadek bez degeneracji, a potem przypadek zdegenerowany.

Zanim to zrobimy poczytamy dodatkową uwagę. Obecność zaburzenia w pełnym hamiltonianie (20.8) sprawia, że ulegają zmianie zarówno poziomy energetyczne, jak i odpowiednie stany własne. Możemy więc powiedzieć, że zaburzenie stacjonarne (niezależne od czasu) prowadzi do zmian w kwantowo-mechanicznej strukturze układu fizycznego.

20.2 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego

20.2.1 Wprowadzenie

Rozważamy teraz następującą sytuację. Stan $|\varphi_n\rangle$ jest jednym ze stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu H_0 . Odpowiada on energii $E_n^{(0)}$ i jest niezdegenerowany (dlatego nie ma górnego indeksu). A zatem piszemy

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n\rangle. \quad (20.12)$$

Jak zmieni się energia $E_n^{(0)}$ oraz stan własny $|\varphi_n\rangle$ pod wpływem zaburzenia $V = \lambda W$. Szukamy rozwiązań dla pełnego zagadnienia własnego

$$[H_0 + \lambda W] |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle, \quad (20.13)$$

takich, że dla $\lambda \rightarrow 0$ zachodzi

$$E_n(\lambda) \longrightarrow E_n^{(0)}, \quad |\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\varphi_n\rangle. \quad (20.14)$$

Tak jak to ogólnie omawialiśmy, szukamy rozwiązań równania zaburzonego (20.13) w postaci rozwinięć w szereg względem parametru λ , przy czym zaznaczamy (za pomocą dolnego indeksu n), że szukamy poprawek do energii i wektora stanu określonego przez równanie własne (20.12). Analogicznie do rozwinięć (20.11) mamy teraz

$$E_n(\lambda) = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon_n^{(3)} + \dots, \quad (20.15a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi_n^{(3)}\rangle + \dots. \quad (20.15b)$$

A priori ket $|\phi_n^{(0)}\rangle$ nie musi być równy rozwiązaniu niezaburzonemu $|\varphi_n\rangle$. Jednak ze względu na relację (20.14) oczywiste jest, że dla $\lambda \rightarrow 0$ mamy

$$|\psi_n(\lambda)\rangle \longrightarrow |\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle. \quad (20.16)$$

Analogicznie, $\varepsilon_n^{(0)}$ w (20.15a) odpowiada niezaburzonej energii własnej z (20.12) i dzięki temu

$$E_n(\lambda) \longrightarrow \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}. \quad (20.17)$$

Należy tutaj podkreślić, że w rozwinięciach (20.15) traktujemy wielkości $\varepsilon_n^{(k)}$, oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \geq 1$ jako poprawki, które po pomnożeniu przez odpowiednie potęgi parametru λ są małe. Taka interpretacja wymagać więc będzie przynajmniej jakiegoś uzasadnienia. Pojawia się tu też problem czy szeregi (20.11) są zbieżne. Do dyskusji tych problemów wróćmy na zakończenie. Na razie przyjmujemy, że dalsze kroki są sensowne i uzasadnione.

Zwróciły jeszcze uwagę, że równanie (20.13) określa $|\psi(\lambda)\rangle$ z dokładnością do czynnika fazowego. Aby określić ten czynnik zażądamy, aby poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \geq 1$ były ortogonalne do rozwiązania niezaburzonego $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$. A więc mamy warunek

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = \langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = \delta_{0k}, \quad k \geq 0, \quad (20.18)$$

co, wobec (20.16), od razu uwzględnia normowanie stanu niezaburzonego.

Warunek (20.18) można też wprowadzić inaczej. A mianowicie zażądajmy, aby rzut stanu zaburzonego na stan niezaburzony był unormowany do jedynki. Odpowiada to żądaniu spełnienia relacji

$$\langle \varphi_n | \psi_n(\lambda) \rangle = 1. \quad (20.19)$$

Podstawiając rozwinięcie (20.15b) otrzymujemy

$$1 = \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda^1 \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \lambda^3 \langle \varphi_n | \phi_n^{(3)} \rangle + \dots, \quad (20.20)$$

co musi być spełnione dla dowolnego λ . A więc pierwszy człon jest jedynką $\langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle = 1$, a następne człony muszą znikać, $\langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = 0$ dla $k \geq 1$. Zatem warunek (20.19) prowadzi do tego samego rezultatu co bezpośrednio narzucona relacja (20.18). Wnioskujemy więc, że warunki (20.18) i (20.19) są sobie równoważne.

20.2.2 Formalizm matematyczny

Celem dalszych rozważań jest przybliżone rozwiązywanie równania (20.13), do którego trzeba podstawić rozwinięcia (20.15). Z dokładnością do λ^2 otrzymujemy

$$\begin{aligned} [H_0 + \lambda W] [| \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda^1 | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | \phi_n^{(2)} \rangle + \dots] &= \\ &= (\varepsilon_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots) \\ &\quad [| \phi_n^{(0)} \rangle + \lambda^1 | \phi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | \phi_n^{(2)} \rangle + \dots]. \end{aligned} \quad (20.21)$$

Rozwinięcia po obu stronach równości muszą mieć równe współczynniki przy tych samych potęgach λ . A więc z (20.21) wynika ciąg równań na współczynniki stojące przy kolejnych potęgach parametru

$$\lambda^0: \quad H_0 | \phi_n^{(0)} \rangle = \varepsilon_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle, \quad (20.22a)$$

$$\lambda^1: \quad H_0 | \phi_n^{(1)} \rangle + W | \phi_n^{(0)} \rangle = \varepsilon_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle, \quad (20.22b)$$

$$\lambda^2: \quad H_0 | \phi_n^{(2)} \rangle + W | \phi_n^{(1)} \rangle = \varepsilon_n^{(0)} | \phi_n^{(2)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(2)} | \phi_n^{(0)} \rangle, \quad (20.22c)$$

z których każde musi być spełnione oddzielnie. Możemy dalej konstruować analogiczne równania (dla wyższych potęg parametru λ), lecz w praktycznych zastosowaniach ograniczenie się do powyższych członów jest najzupełniej wystarczające.

Równanie (20.22a) odpowiada problemowi niezaburzonemu (20.4) i nie wnosi niczego nowego, dlatego pominiemy je w dalszych rozważaniach. Ponadto relacja ta potwierdza przejścia (20.16) i (20.17). W bieżącej części wykładu poprzestaniemy na obliczeniach:

- poprawki pierwszego rzędu: $E_n^{(1)} = \lambda \varepsilon_n^{(1)}$ do energii;
- , poprawki pierwszego rzędu $| \varphi_n^{(1)} \rangle = \lambda | \phi_n^{(1)} \rangle$ do stanu $| \varphi_n \rangle$;
- poprawki drugiego rzędu $E_n^{(2)} = \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)}$ do energii.

Nieco ogólniejsze rozważania przedstawimy w *Uzupełnieniach*.

20.2.3 Poprawki pierwszego rzędu

Poprawka do energii

Punktem wyjścia jest w tym przypadku równanie (20.22b), które "domykamy" z lewej za pomocą bra $\langle \varphi_n |$ i otrzymujemy

$$\langle \varphi_n | H_0 | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(0)} \rangle = \varepsilon_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle. \quad (20.23)$$

Zachodzi relacja $\langle \varphi_n | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n |$ (bowiem hamiltonian niezaburzony jest hermitowski), ponadto mamy utożsamienia $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ oraz $\varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}$, zatem z powyższego dostajemy

$$E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle = E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle. \quad (20.24)$$

Dwa pierwsze składniki skracają się (i tak są równe zeru na mocy założonej ortogonalności poprawek do stanu niezaburzonego, por. (20.18)). Stany własne hamiltonianu są z założenia ortonormalne, więc zostaje nam

$$\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle = \varepsilon_n^{(1)}. \quad (20.25)$$

Ponieważ zaburzenie $V = \lambda W$, zatem pierwsza poprawka do energii dana jest wzorem

$$E_n^{(1)} = \lambda \varepsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle. \quad (20.26)$$

Pierwszy krok procedury mamy więc za sobą, a poprawka 1-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego $|\varphi_n\rangle$ wyraża się więc przez element macierzowy operatora zaburzenia obliczony w tym stanie.

Poprawka do wektora stanu

Przechodzimy do poszukiwania wyrażenia dla pierwszej poprawki $|\phi_n^{(1)}\rangle$ do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$. Znajdziemy ją dokonując w bazie $\{|\varphi_m^j\rangle\}$ rozkładu (patrz (20.5))

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle. \quad (20.27)$$

Zwróćmy tu uwagę, że powyższa suma nie zawiera składnika z $|\varphi_n\rangle$, choć jest on obecny w pełnym rozkładzie jedynki (20.5). Jego nieobecność wynika z założenia (20.18), które go tu eliminuje. Aby wykorzystać ten rozkład potrzebujemy amplitud $\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle$, które znajdziemy biorąc iloczyn skalarny równania (20.22b) z bra $\langle \varphi_m^j |$

$$\langle \varphi_m^j | H_0 | \phi_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle + \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle - \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_m^j | \varphi_n \rangle = 0. \quad (20.28)$$

Ostatni składnik nie daje wkładu, bowiem stany własne H_0 są ortogonalne. Ponadto $\langle \varphi_m^j | H_0 = E_m^{(0)} \langle \varphi_m^j |$, więc

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle = - \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle, \quad (20.29)$$

skąd oczywiście mamy

$$\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (20.30)$$

Współczynniki niezbędne do zbudowania rozkładu (20.27) są obliczone. Łącząc więc wyrażenia (20.27) oraz (20.30) otrzymujemy

$$| \phi_n^{(1)} \rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} | \varphi_m^j \rangle \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (20.31)$$

Mnożąc stronami przez λ i podstawiając $\lambda W = V$, dostajemy poprawkę pierwszego rzędu do wektora stanu

$$| \varphi_n^{(1)} \rangle = \lambda | \phi_n^{(1)} \rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} | \varphi_m^j \rangle \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (20.32)$$

Na podstawie rozwinięcia (20.15b) możemy teraz wypisać wektor stanu, z dokładnością do wyrazów mamy pierwszego rzędu

$$| \psi_n \rangle = | \varphi_n \rangle - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} | \varphi_m^j \rangle \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (20.33)$$

Zwróćmy w tym miejscu uwagę na problem normowania. Z ortonormalnością stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu i ze wzoru (20.33) łatwo obliczyć kwadrat normy stanu $|\psi_n\rangle$ znalezioneego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

$$\| \psi_n \|^2 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2}, \quad (20.34)$$

bowiem czły "mieszane" znikają, ze względu na relację ortonormalności (20.5). Widzimy, że "poprawiony" w pierwszym rzędzie stan własny pełnego hamiltonianu jest nieunormowany. Oczywiście po obliczeniu normy według powyższego wzoru nie ma żadnego problemu w skonstruowaniu stanu unormowanego

$$| \psi_n \rangle \longrightarrow | \tilde{\psi}_n \rangle = \frac{| \psi_n \rangle}{\| | \psi_n \rangle \|}. \quad (20.35)$$

Stan z "tyldą" jest w ewidentny sposób unormowany, wobec tego można się nim posługiwać w różnorakich obliczeniach (np. średnich, czy też wartości oczekiwanych), w których niezbędna jest znajomość unormowanego stanu własnego pełnego hamiltonianu (z dokładnością do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń).

20.2.4 Poprawki drugiego rzędu do energii

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń ograniczymy się do znalezienia poprawek do energii. Poprawki do wektora stanu można rzecz jasna także obliczyć. Odpowiednie wyrażenia są jednak skoplikowane i nadają się raczej do obliczeń numerycznych (patrz *Uzupełnienia*).

Szukając poprawek II-ego rzędu do energii posłużymy się relacją (20.22c), którą domkniemy bra $\langle \varphi_n |$ (ponadto pamiętamy, że $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$, oraz $\varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}$)

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | H_0 | \phi_n^{(2)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle &= \\ &= E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(1)} \rangle + \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (20.36)$$

Poprawki są ortogonalne do stanu niezaburzonego, zatem pierwszy i drugi wyraz po prawej zerują się. Ponadto $\langle \varphi_n | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n |$, wobec czego

$$E_n^{(0)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(2)} \rangle + \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle = \varepsilon_n^{(2)}. \quad (20.37)$$

Ponownie stwierdzamy, że na mocy ortogonalności poprawek do stanu niezaburzonego znika pierwszy składnik, zatem

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle. \quad (20.38)$$

Widzimy, że do znalezienia poprawki drugiego rzędu do energii potrzebujemy poprawki rzędu pierwszego do wektora stanu. Ta zaś dana jest wzorem (20.31). Wobec tego

$$\begin{aligned} \varepsilon_n^{(2)} &= - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \langle \varphi_n | W | \varphi_m^j \rangle \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned} \quad (20.39)$$

Mnożąc obie strony przez λ^2 i zastępując λW przez zaburzenie V , otrzymamy

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (20.40)$$

Poprawka 2-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego wyraża się przez kwadrat elementu macierzowego operatora zaburzenia. Można udowodnić, że poprawki k -tego rzędu do energii będą się wyrażać przez k -tą potęgę elementu macierzowego zaburzenia V .

Poprawka w drugim rzędzie rachunku zaburzeń do wektora stanu dane jest formułą

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(2)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^i | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p \neq n} \sum_{j=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^i | V | \varphi_p^j \rangle \langle \varphi_p^j | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \end{aligned} \quad (20.41)$$

Poprawka ta jest wyprowadzona w *Uzupełnieniach*.

20.2.5 Dyskusja uzyskanych rezultatów

Rozważmy przede wszystkim poprawkę drugiego rzędu do energii, daną w (20.40)

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (20.42)$$

Na wstępie wspominaliśmy, że oddziaływanie ma być małe. Możemy teraz nieco dokładniej sformułować to żądanie. Z powyższego wzoru jasno widać, że poprawka będzie mała, jeśli tylko elementy macierzowe oddziaływania będą małe w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

Zwrócić uwagę, że im mniejsza jest różnica energii $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, tym większe są poprawki w drugim rzędzie. Jeżeli ponadto $E_n^{(0)} > E_m^{(0)}$ to poprawka jest dodatnia. Więc $E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(2)}$ wzrasta. Co więcej, poprawka rośnie, gdy energia $E_m^{(0)}$ zbliża się do $E_n^{(0)}$ (od dołu, bo jest mniejsza niż $E_n^{(0)}$). A więc w miarę zbliżania się $E_m^{(0)}$ do $E_n^{(0)}$ (od dołu) poprawka rośnie podnosząc E_n , tym samym (przynajmniej częściowo) niwelując wzrost $E_m^{(0)}$. Możemy zatem powiedzieć, że oddziaływanie V sprawia, iż poziomy się "odpychają". Analogiczne "odpychanie" ma miejsce, gdy $E_n^{(0)} < E_m^{(0)}$ i poziom $E_m^{(0)}$ zbliża się do $E_n^{(0)}$ od góry.

Spróbujmy teraz dokonać oszacowania poprawki $E_n^{(2)}$. Niech $\Delta E^{(0)}$ oznacza bezwzględną wartość najmniejszej z różnic $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$, czyli więc

$$\Delta E^{(0)} \leq |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \quad (20.43)$$

Zastępując w (20.42) mianowniki czymś mniejszym ułamek powiększamy, a więc mamy oszacowanie

$$|E_n^{(2)}| \leq \frac{1}{\Delta E^{(0)}} \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle \langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle. \quad (20.44)$$

Gdyby w sumie nie brakowało składnika, który zawiera operator rzutowy $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$, (w którym nie ma indeksu i , bo jest to poziom niezdegenerowany), to mielibyśmy w środku relację zupełności (20.5). Możemy jednak dodać i odjąć cząłon $\langle\varphi_n|V|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|V|\varphi_n\rangle$. Grupując jeden z nich wraz z pozostałą sumą, korzystamy z relacji zupełności. W ten sposób z relacji (20.44) otrzymujemy

$$\begin{aligned} |E_n^{(2)}| &\leq \frac{1}{\Delta E^{(0)}} \left[\langle \varphi_n | V^2 | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle^2 \right] \\ &= \frac{1}{\Delta E^{(0)}} \left[\langle V^2 \rangle_n - \langle V \rangle_n^2 \right]. \end{aligned} \quad (20.45)$$

Rozpoznajemy kwadrat dyspersji oddziaływania V w stanie niezaburzonym

$$|E_n^{(2)}| \leq \frac{\sigma_n^2(V)}{\Delta E^{(0)}}. \quad (20.46)$$

Uzyskane oszacowanie pozwala nam inaczej sformułować warunek małości zaburzenia. Uznajemy, że rachunek zaburzeń jest stosowny (daje dobre wyniki) gdy dyspersja oddziaływania jest mała w porównaniu z różnicami energii charakteryzującymi układ niezaburzony.

Na tym kończymy dyskusję rachunku zaburzeń dla stanów niezdegenerowanych, bo wiem w praktyce na ogół ograniczamy się do drugiego rzędu przy obliczeniach energii, i do pierwszego rzędu przy obliczeniach wektora falowego. Przypominamy, że wektor stanu $|\psi_n\rangle$ obliczony czy to w pierwszym, czy w drugim rzędzie jest nieunormowany. Jeżeli chcemy obliczać średnie (lub wartości oczekiwane) to należy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć bywa technicznie żmudne i skomplikowane.

20.3 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego

20.3.1 Wprowadzenie

Znów rozpatrujemy problem zaburzony, tj. hamiltonian (20.8). Tym razem jednak do dalszej analizy wybieramy spośród stanów własnych hamiltonianu H_0 poziom energetyczny o energii $E_n^{(0)}$, który jest zdegenerowany. Poziomowi temu odpowiadają stany własne

$$|\varphi_n^i\rangle, \quad \text{gdzie } i = 1, 2, 3, \dots, g_n, \quad (20.47)$$

przy czym $g_n > 1$ jest krotnością degeneracji rozważanego poziomu. Poziomowi $E_n^{(0)}$ odpowiada więc podprzestrzeń \mathcal{H}_n o wymiarze $\dim \mathcal{H}_n = g_n$.

Oczekujemy, że zaburzenie częściowo (lub nawet całkowicie) usunie degenerację. Oznaczymy więc przez $E_{na}(\lambda)$ energie – wartości własne pełnego hamiltonianu $H(\lambda)$, które mają własności

$$\begin{aligned} E_{na}(\lambda) &\neq E_{nb}(\lambda) \quad \text{gdy } a \neq b, \\ E_{na}(\lambda) &\longrightarrow E_n^{(0)} \quad \text{dla każdego } a, \quad \text{gdy } \lambda \longrightarrow 0. \end{aligned} \quad (20.48)$$

Zakładamy więc, że pod wpływem zaburzenia poziom $E_n^{(0)}$ zostanie rozszczepiony na podpoziomy o energiach $E_{na}(\lambda)$, numerowane przez dodatkowy indeks a przebiegający zbiór $a = 1, 2, 3, \dots, A$, przy czym oczywiście $A \leq g_n$. Każdy spośród omawianych podpoziomów może nadal być zdegenerowany. Krotność degeneracji podpoziomu o numerze a oznaczymy przez g_a . Spełniony musi być warunek $\sum_{a=1}^A g_a = g_n$. Jeżeli $A = g_n$ to wszystkie $g_a = 1$, i degeneracja jest wtedy całkowicie usunięta.

Rozwiązań zagadnienia własnego dla pełnego hamiltonianu (20.8) szukamy w postaci

$$|\psi\rangle = |\psi(\lambda)\rangle = |\psi_{na}(\lambda)\rangle \quad (20.49)$$

Trudność jaka się tu pojawia polega na tym, że nie wiadomo do czego powinny zbiegać kety $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ przy $\lambda \rightarrow 0$. Wynika to stąd, że dowolna kombinacja liniowa $\sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle$

jest wektorem własnym niezaburzonego hamiltonianu H_0 , odpowiadającym energii $E_n^{(0)}$ (patrz (4.55)–(4.56)). Do jakiej więc kombinacji takiego typu ma zbiegać ket $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ – *a priori* nie wiadomo.

20.3.2 Formalizm rachunku zaburzeń z degeneracją

Analizujemy problem podobnie jak poprzednio, tzn., postulujemy dla $E_{na}(\lambda)$ oraz dla $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ rozwinięcia w szereg względem parametru pomocniczego λ . Postępowanie takie jest w pełnej analogii z rozwinięciami (20.15a) i (20.15b) dla przypadku bez degeneracji. Tym razem jednak wyrazy rozwinięć są opatrzone dodatkowym indeksem a . A więc piszemy

$$E_{na}(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon_{na}^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_{na}^{(2)} + \dots, \quad (20.50a)$$

$$|\psi_{na}(\lambda)\rangle = |\phi_{na}^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_{na}^{(2)}\rangle + \dots. \quad (20.50b)$$

W rozwinięciu dla energii od razu położyliśmy człon zerowy $\varepsilon_{na}^{(0)} = E_n^{(0)}$, co wynika z zastosowania drugiej z relacji (20.48). Indeksy a numerujące podpoziomy mogą przebiegać różne (coraz większe) zbiory wartości wraz ze wzrostem rzędu poprawek. Może się bowiem okazać, że w pierwszym rzędzie (tj. dla poprawek $\varepsilon_{na}^{(1)}$ i $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$) degeneracja nie zostanie usunięta całkowicie. W następnym rzędzie może być ona znowu usunięta tylko częściowo. Więc dla wyższych rzędów zakres zmienności indeksu a może się powiększać. Fakt ten prowadzi do znaczących komplikacji. Omawiany problem częściowego usuwania degeneracji przedyskutujemy dalej tylko w odniesieniu do rzędu zerowego i pierwszego. Zostawimy więc ten problem poza naszymi rozważaniami, choć pamiętać należy, że zakres a może zależeć od rzędu poprawek.

Przy dyskusji przypadku bez degeneracji pomocna była relacja graniczna (20.16). Jak wspominaliśmy wyżej, dla sytuacji z degeneracją nie mamy takiego przejścia granicznego. Zamiast tego przyjmiemy, że zerowy człon rozwinięcia (20.50b), do którego zbiega stan $|\psi_{na}(\lambda)\rangle$ przy $\lambda \rightarrow 0$, wyraża się jako kombinacja liniowa (względem indeksu i) stanów $|\varphi_n^i\rangle$ odpowiadających niezaburzonej energii $E_n^{(0)}$. Czyli szukamy unormowanego przybliżenia zerowego $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ w postaci

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1. \quad (20.51)$$

Zwracamy uwagę, że współczynniki C_{ai} mogą (co zresztą wyraźnie zaznaczamy) zależeć od indeksu a , to znaczy, kombinacje liniowe (20.51) mogą być różne dla różnych podpoziomów numerowanych przez indeks a . Oczywiście stoi przed nami problem wyznaczenia współczynników C_{ai} kombinacji liniowej (20.51). Ponadto chcemy, aby powyższa kombinacja liniowa była jednoznaczna (o ile to możliwe). Odnotujmy fakt, że postulat (założenie) (20.51) oznacza, że stany $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jako kombinacje liniowe stanów $|\varphi_n^i\rangle$ są automatycznie stanami własnymi H_0 .

Badając problem zaburzenia stanu niezdegenerowanego posługiwaliśmy się warunkiem ortogonalności (20.18) lub (20.19). Tutaj postępujemy podobnie. Żądamy, aby spełniony był dodatkowy warunek

$$\langle \phi_{na}^{(0)} | \phi_{na}^{(k)} \rangle = 0, \quad \text{dla } k \geq 1, \quad (20.52)$$

czyli ortogonalność poprawek do przybliżenia zerowego. Jednak, ze względu na rozkład (20.51) warunek ten nie oznacza, że poprawki są ortogonalne do stanów niezaburzonych $|\varphi_n^i\rangle$. Nie ma bowiem powodów, aby kombinacja liniowa (20.51) wstawiona do relacji (20.52) miała dawać zero.

Dalsze obliczenia są w dużej mierze podobne do przypadku bez degeneracji. Rozwińnięcia (20.50) wstawiamy do zagadnienia własnego dla zaburzonego hamiltonianu (20.8). Krok ten jest analogiczny do sposobu, w jaki uzyskaliśmy równanie (20.21). Jedyna różnica (jak dotąd) polega na obecności dodatkowych indeksów a zdających sprawę z dopuszczalnej degeneracji. Uporządkowanie rozwinięć, a następnie przyrównanie wyrazów przy jednakowych potęgach parametru λ , prowadzi do równań praktycznie takich samych jak równania (20.22). Nie ma więc potrzeby powtarzania tej procedury. Postępowanie takie prowadzi teraz do układu równań

$$H_0 |\phi_{na}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{na}^{(0)}\rangle, \quad (20.53a)$$

$$H_0 |\phi_{na}^{(1)}\rangle + W |\phi_{na}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \varepsilon_{na}^{(1)} |\phi_{na}^{(0)}\rangle. \quad (20.53b)$$

Równanie (20.53a) jest równaniem własnym dla pewnej kombinacji liniowej stanów niezaburzonych, nie wnosi więc ono żadnych nowych informacji. Tu jednak kończą się analogie z przypadkiem bez degeneracji.

Przechodzimy do analizy równania (20.53b). Przemnóżmy je lewostronnie przez bra $\langle \varphi_n^i |$ – sprzężenie któregoś ze stanów odpowiadających energii $E_n^{(0)}$. W rezultacie otrzymujemy

$$\langle \varphi_n^i | (H_0 - E_n^{(0)}) |\phi_{na}^{(1)}\rangle + \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0. \quad (20.54)$$

Pierwszy człon znika, bowiem $\langle \varphi_n^i | H_0 = E_n^{(0)} \langle \varphi_n^i |$ (energie w nawiasie się znoszą). Zostaje nam

$$\langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\phi_{na}^{(0)}\rangle = 0 \quad (20.55)$$

Podstawiamy teraz kombinację liniową (20.51) zamiast keta $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$, zatem

$$\sum_{j=1}^{g_n} \langle \varphi_n^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) |\varphi_n^j\rangle C_{aj} = 0 \quad (20.56)$$

Równanie (20.56) pełni kluczową rolę, więc dokładnie je przeanalizujemy. Głównym naszym celem jest wyznaczenie (i to w sposób jednoznaczny, o ile to możliwe) współczynników C_{aj} określających zerowe przybliżenie według wzoru (20.51).

Przede wszystkim zauważmy, że równanie (20.56) stanowi tak naprawdę układ g_n równań numerowanych indeksem $i = 1, 2, \dots, g_n$ (bo tylokrotna jest degeneracja poziomu $E_n^{(0)}$, i tyle jest stanów własnych $|\varphi_n^i\rangle$). Dalej mówimy już o układzie równań (20.56). Kontynuując, rozpisujemy element macierzowy i mamy (20.56)

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[\langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \langle \varphi_n^i | \varphi_n^j \rangle \right] C_{aj} = 0. \quad (20.57)$$

Korzystamy z relacji ortonormalności (20.5) stanów własnych H_0 i dostajemy

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[\langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle - \varepsilon_{na}^{(1)} \delta_{ij} \right] C_{aj} = 0. \quad (20.58)$$

Wprowadzamy teraz macierz o wymiarze $g_n \times g_n$, zwaną macierzą zaburzenia

$$W_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | W | \varphi_n^j \rangle. \quad (20.59)$$

Wobec tego nasz układ równań wygląda teraz tak

$$\sum_{j=1}^{g_n} \left[W_{(n)}^{ij} - \varepsilon_{na}^{(1)} \delta_{ij} \right] C_{aj} = 0, \quad \text{gdzie } i = 1, 2, \dots, g_n. \quad (20.60)$$

Jest to układ równań liniowych jednorodnych względem nieznanych współczynników C_{aj} kombinacji liniowej (20.51), definiującej zerowe przybliżenie rozwiązania badanego zagadnienia.

20.3.3 Dyskusja macierzy zaburzenia

Równanie (20.60) i macierz zaburzenia (20.59) stanowią podstawowe narzędzia analizy problemu zaburzenia stanu zdegenerowanego. Zapiszmy równanie (20.60) inaczej, a mianowicie pomóżmy obie jego strony przez λ . Zamiast elementu macierzowego operatora W będziemy mieć V i zamiast poprawki $\varepsilon_{na}^{(1)}$ odpowiednią poprawkę energetyczną $E_{na}^{(1)}$

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \quad \text{gdzie } V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle. \quad (20.61)$$

co ponownie jest układem g_n równań (numerowanych indeksem i). Równania te mają postać zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia $V_{(n)}^{ij}$. Wartościami własnymi są poprawki pierwszego rzędu do energii, są one numerowane indeksem a , indeks n jest ustalony przez wybór poziomu, dla którego liczymy poprawki. Odpowiednie wektory własne (też numerowane indeksem a) są zbiorami współczynników rozkładu przybliżeń zerowych wektora stanu na stany własne niezaburzonego hamiltonianu. Taka interpretacja równania (20.61) wymaga pewnych wyjaśnień. Podamy je, przy czym jednocześnie będziemy budować procedurę obliczeń i sposób konstrukcji poszukiwanych rozwiązań.

1. Biorąc stany $|\varphi_n^i\rangle$, ($i = 1, 2, \dots, g_n$) dla zdegenerowanego poziomu o energii $E_n^{(0)}$ (stany własne hamiltonianu niezaburzonego) budujemy macierz zaburzenia

$$V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle, \quad (20.62)$$

która ma wymiar $(g_n \times g_n)$.

2. Tworzymy i rozwiązujemy formalne zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia

$$V_{(n)} \begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix} = \mu_a \begin{pmatrix} \xi_1^{(a)} \\ \vdots \\ \xi_{g_n}^{(a)} \end{pmatrix}. \quad (20.63)$$

Znajdujemy wartości własne μ_a , oraz odpowiadające im g_n -wymiarowe wektory własne, tzn. kolumny $(\xi_1^{(a)}, \xi_2^{(a)}, \dots, \xi_{g_n}^{(a)})$. Indeks a numeruje kolejne wartości i odpowiadające im wektory własne macierzy zaburzenia. Macierz zaburzenia ma co najwyżej g_n różnych wartości własnych. Jeśli jedna (lub więcej) wartości własne μ_a ma krotność większą od jedności, to indeks a ma zakres mniejszy niż g_n .

3. Porównując zagadnienie własne (20.63) z równaniami (20.61) dokonujemy reinterpretacji wyników. Wartości własne μ_a macierzy zaburzenia utożsamiamy z poprawkami pierwszego rzędu do energii:

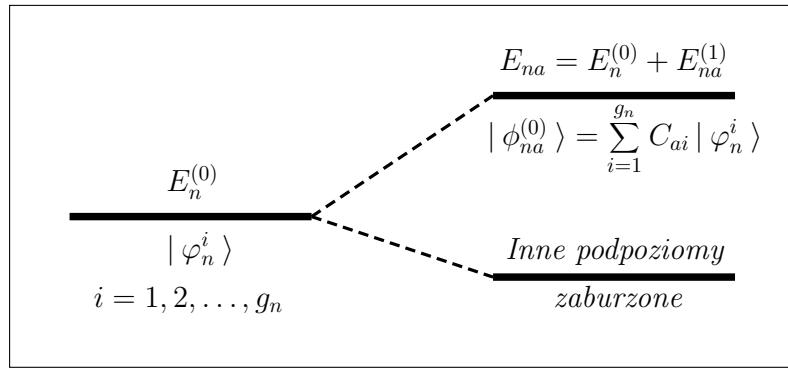
$$E_{na}^{(1)} \equiv \mu_a. \quad (20.64)$$

Natomiast wektory własne interpretujemy jako współczynniki rozkładu (20.51):

$$(\xi_1^{(a)}, \xi_2^{(a)}, \dots, \xi_{g_n}^{(a)}) \equiv (C_{a1}, C_{a2}, \dots, C_{ag_n}) \quad (20.65)$$

dla kolejnych (numerowanych indeksem a) zerowych przybliżeń $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ zaburzonych stanów własne pełnego hamiltonianu. Utworzoną kombinację (20.51) trzeba (o ile to możliwe) unormować.

4. Założymy, że wartość własna $\mu_a = E_{na}^{(1)}$ macierzy zaburzenia jest niezdegenerowana. Wówczas mamy dobrze określoną poprawkę do energii niezaburzonej $E_n^{(0)}$. Poziom pierwotnie zdegenerowany został rozszczepiony i podpoziom o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest już niezdegenerowany. Sytuacja ta jest schematycznie przedstawiona na rysunku. Jednorodny układ równań (20.63) ma znikający wyznacznik, zaś ze względu na to, że wartość własna jest jednokrotna, tylko jedno spośród równań układu jest zależne liniowo od pozostałych. Możemy więc obliczyć $g_n - 1$ współczynników $\xi_i^{(a)} = C_{ai}$ w zależności od pozostałego. Ten ostatni współczynnik wyznaczamy z warunku normalizacji wektora stanu $|\psi_{na}^{(0)}\rangle$ danego jako kombinacja liniowa $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$. Tak więc przybliżenie zerowego rzędu dla wektora stanu jest w tym przypadku wyznaczone jednoznacznie.



Rys. 20.2: Ilustracja do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń z degeneracją. Podpoziom zaburzony o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest niezdegenerowany. Przypisujemy mu (w zerowym rzędzie rachunku zaburzeń) stan $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$. Inne podpoziomy zaburzone odpowiadające innym wartościami własnym macierzy zaburzenia są zaznaczone schematycznie, mogą one być także rozszczepione i leżeć poniżej lub powyżej podpoziomu o energii E_{na} .

Dokonujemy tu jeszcze jednego kroku interpretacyjnego. Jak już wspominaliśmy stan $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ (jako kombinacja liniowa (20.51)) jest stanem własnym hamiltonianu niezaburzonego. Reinterpretujemy jednak $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jako przybliżenie zerowego rzędu dla stanu własnego hamiltonianu pełnego (z zaburzeniem) odpowiadającego energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$.

5. Jeśli jednak wartość własna $\mu_a = E_{na}^{(1)}$ zagadnienia (20.63) ma krotność większą niż 1, wówczas podpoziom o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$ jest nadal zdegenerowany, przy czym krotność degeneracji g_a jest równa krotności wartości własnej. Stosując odpowiednie metody matematyczne można wyznaczyć g_a ortonormalnych wektorów własnych. Jednak każda ich kombinacja liniowa będzie odpowiadać energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$.

20.3.4 Rachunek zaburzeń z degeneracją – podsumowanie

Zasadniczy problem rachunku zaburzeń dla g_n -krotnie zdegenerowanego stanu o energii $E_n^{(0)}$ polega na konieczności szukania rozwinięć typu (20.51), tj.

$$|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^{g_n} |C_{ai}|^2 = 1. \quad (20.66)$$

W praktyce problem sprowadza się do rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia

$$\sum_{j=1}^{g_n} V_{(n)}^{ij} C_{aj} = E_{na}^{(1)} C_{ai}, \quad \text{gdzie} \quad V_{(n)}^{ij} = \langle \varphi_n^i | V | \varphi_n^j \rangle, \quad (20.67)$$

oraz $i = 1, 2, \dots, g_n$. Wartości własne tej macierzy (numerowane indeksem a) to poprawki pierwszego rzędu do energii. Wektory własne zaś tworzą dla kolejnych a zbiory

współczynników C_{ai} w kombinacjach (20.66). Krotności wartości własnych określają, czy zaburzenie usuwa degenerację czy też nie. Jeśli wartość własna $E_{na}^{(1)}$ jest jednokrotna, to wyznacza ona podpoziom niezdegenerowany o energii $E_{na} = E_n^{(0)} + E_{na}^{(1)}$. Dla podpoziomu tego można jednoznacznie wyznaczyć rozkład (20.66). Jeśli inna wartość własna $E_{nb}^{(1)}$ jest g_b -krotna, to podpoziom o energii $E_{nb} = E_n^{(0)} + E_{nb}^{(1)}$ pozostaje zdegenerowany g_b -krotnie i nie można dlań znaleźć jednoznacznego rozkładu (20.66). Z tego powodu, w praktyce zwykle poprzestajemy na zbadaniu zagadnienia własnego macierzy zaburzenia i wniosków płynących z jego rozwiązania.

20.4 Przykłady zastosowań

W niniejszym skrypcie są dokładnie przeanalizowane dwa konkretne przykłady.

- Struktura subtelna w atomie wodoropodobnym – patrz rozdział 42.
- Atom helopodobny (dwuelektronowy) – patrz rozdział 47. W rozdziale tym zestawiono wyniki obliczeń przybliżonych otrzymanych metodą wariancyjną z pierwszym rzędem rachunku zaburzeń.

Inne przykłady można znaleźć wśród zadań.

* * * * *

Rozdział 21

Rachunek zaburzeń z czasem

21.1 Wprowadzenie

W poprzednim rozdziale badaliśmy tzw. stacjonarny rachunek zaburzeń. Punktem wyjścia było założenie, że dany jest pewien układ fizyczny opisywany niezależnym od czasu hamiltonianem H_0 , którego stany i wartości własne uznawaliśmy za znane. Innymi słowy zakładaliśmy, że potrafimy rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n\rangle. \quad (21.1)$$

Możemy powiedzieć, że znając zbiory $\{E_n^{(0)}\}$ i $\{|\phi_n\rangle\}$ możemy określić strukturę poziomów energetycznych danego układu. Przypominamy też, że wektory $\{|\phi_n\rangle\}$ tworzą (w odpowiedniej przestrzeni Hilberta) bazę zupełną i ortonormalną.

Następnie, na podstawie takich czy innych przesłanek fizycznych, modyfikowaliśmy hamiltonian

$$H_0 \longrightarrow H = H_0 + V, \quad \frac{\partial V}{\partial t} = 0, \quad (21.2)$$

co prowadzi do równania Schrödingera: $(H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, którego już nie umiemy rozwiązać. Stacjonarny rachunek zaburzeń pozwala znaleźć poprawki modyfikujące poziomy energetyczne, a także odpowiednie – przybliżone – funkcje falowe. Stwierdzamy więc, że przeprowadzamy badania zmiany struktury układu fizycznego – zmiany wynikające z obecności dodatkowego, wewnętrznego oddziaływania.

Rachunek zaburzeń z czasem służy do poszukiwania odpowiedzi na zupełnie inne pytania (choć założenia wstępne są nieco podobne). O układzie niezaburzonym (opisywanym hamiltonianem H_0) "wiemy wszystko" – tak jak poprzednio. Tym razem jednak zaburzenie ma charakter zewnętrzny (na przykład jakieś zewnętrzne pole oddziałujące na rozważany układ). Ponadto dopusczamy, że owo zaburzenie może (i tak na ogół jest) zależeć jawnie od czasu. Nasze zasadnicze pytanie jest teraz zupełnie inne. Pytamy jakie jest prawdopodobieństwo tego, że układ przygotowany w chwili $t = 0$ w stanie $|\phi_p\rangle$ (jednym ze stanów własnych H_0), w chwili późniejszej $t > 0$ znajdzie się w innym stanie własnym $|\phi_k\rangle$ hamiltonianu H_0 . Innymi słowy pytamy o prawdopodobieństwo przejścia

$|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$ pomiędzy stanami własnymi H_0 . Oczywiście powodem przejścia jest oddziaływanie (zaburzenie), bowiem wiadomo, że układ ewoluujący swobodnie (bez oddziaływań zewnętrznych) pozostanie w stanie stacjonarnym (patrz (5.8) oraz (5.29)).

Przedstawimy teraz rozumowanie pozwalające na udzielenie – przybliżonej – odpowiedzi na postawione pytanie. Omówimy także warunki stosowności wprowadzanych przybliżeń.

21.2 Przybliżone rozwiązywanie równania Schrödingera

21.2.1 Wpływ zewnętrznego zaburzenia

Założymy teraz, że układ opisywany hamiltonianem H_0 oddziałuje z otoczeniem. Zaburzenie to opisujemy za pomocą dodatkowego członu w hamiltonianie, co prowadzi do równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t))|\psi(t)\rangle, \quad (21.3)$$

przy założeniu, że znamy rozwiązania niezaburzonego zagadnienia własnego (21.1). Rozwiązania powyższego równania będziemy szukali w postaci rozwinięcia względem bazy – niezaburzonych wektorów własnych, tj.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}, \quad (21.4)$$

gdzie współczynniki $C_n(t) = \langle \phi_n | \psi(t) \rangle$ są nieznanymi funkcjami czasu. W chwili początkowej $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$, zatem

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n |n\rangle C_n(0) \implies C_n(0) = \langle \phi_n | \psi_0 \rangle \quad (21.5)$$

Wartości początkowe $C_n(0)$ uznajemy za znane (rozwiązanie równania Schrödingera wymaga zadania warunku początkowego).

Postulat (21.4) podstawiamy do równania (21.3)

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n |\phi_n\rangle \frac{dC_n(t)}{dt} e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} + i\hbar \sum_n |\phi_n\rangle C_n(t) \left(-\frac{iE_n^{(0)}}{\hbar} \right) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \\ = \sum_n H_0 |\phi_n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} + \sum_n V(t) |\phi_n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}. \end{aligned} \quad (21.6)$$

Składniki drugi po lewej i pierwszy po prawej znoszą się, bo stany $|n\rangle$ spełniają zagadnienie własne (21.1). Mnożąc pozostałe dwa składniki przez $\langle \phi_m |$ z lewej, korzystamy z ortonormalności bazy i otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t), \quad (21.7)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie dla tzw. częstości Bohra $\omega_{mn} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$. Równanie to jest tak naprawdę układem nieskończonym wielu (numerowanych przez indeksem m)

równań różniczkowych pierwszego rzędu z warunkami początkowymi zadanymi w (21.5). Podkreślmy, że do tej pory nie poczyniliśmy żadnych przybliżeń, więc układ ten jest ścisły, dokładnie równoważny równaniu Schrödingera (21.3). Otrzymany układ równań jest na ogół niemożliwy do rozwiązania. Po pierwsze oddziaływanie $V(t)$ zależy od czasu, więc prawe strony są (często skomplikowanymi) funkcjami czasu. Po drugie, układ jest nieskończony. W sytuacjach, gdy wymiar przestrzeni stanów jest skończony, liczba równań też jest skończona. W takim przypadku, przy prostej postaci oddziaływania, niekiedy udaje się znaleźć ścisłe rozwiązania. Jest to jednak raczej wyjątek, a nie reguła.

W granicznej sytuacji gdy $V(t) \rightarrow 0$ równania (21.7) sprowadzają się do

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = 0, \quad \Rightarrow \quad C_m(t) = \text{const.} = C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle. \quad (21.8)$$

Zatem z powyższego i z (21.4) mamy

$$| \psi(t) \rangle = \sum_n | n \rangle \langle \phi_n | \psi_0 \rangle e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}, \quad (21.9)$$

co jest zgodne z oczekiwaniem (porównaj (5.20)), prawdopodobieństwo otrzymania danej energii $E_k^{(0)}$ nie zależy od czasu.

Z równań (21.7) widzimy, że w obecności oddziaływania ($V(t) \neq 0$), amplituda prawdopodobieństwa $C_m(t) = \langle m | \psi(t) \rangle$ będzie na ogół złożoną funkcją czasu. Prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie $| m \rangle$ (czyli uzyskanie w wyniku pomiaru energii o wartości $E_m^{(0)}$) będzie zmieniać się w czasie.

21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia

Na zmiany prawdopodobieństwa w czasie możemy spojrzeć jako na przechodzenie układu z jednego stanu $| \phi_n \rangle$ do innego stanu $| \phi_k \rangle$ pod wpływem zewnętrznego zaburzenia $V(t)$. Widać to szczególnie wyraźnie jeśli założymy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie $| \phi_p \rangle$ (początkowym), co oznacza, że

$$C_n(0) = \langle n | \phi_p \rangle = \delta_{np}. \quad (21.10)$$

Wówczas $C_p(t) = \langle p | \psi(t) \rangle$ interpretujemy jako amplitudę prawdopodobieństwa tego, że układ (wraz z upływem czasu) pozostanie w stanie $| p \rangle$. Natomiast $C_{k \neq p}(t) = \langle \phi_k | \psi(t) \rangle$ jest wtedy amplitudą prawdopodobieństwa tego, że układ (w chwili t) znalazł się w stanie $| \phi_k \rangle$, innym niż stan początkowy. Innymi słowy, $C_k(t)$ możemy interpretować jako amplitudę prawdopodobieństwa przejścia, pod wpływem oddziaływania $V(t)$, ze stanu początkowego $| \phi_p \rangle$ do stanu końcowego $| \phi_k \rangle$. A zatem, poszukiwane prawdopodobieństwo to $P(k, t|p, 0) = |C_k(t)|^2$.

Celem naszym jest znalezienie przybliżonych metod rachunkowych, pozwalających obliczyć $|C_k(t)|^2$ – prawdopodobieństwo przejścia, przy założeniu, że w chwili początkowej $t = 0$ układ znajdował się w stanie $| \phi_p \rangle$. Dlatego też, w dalszych rozważaniach relacja (21.10) stanowić będzie warunek początkowy.

21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Procedura iteracyjna

Jak już wspominaliśmy, ścisłe rozwiązywanie układu równań (21.7) jest na ogół niemożliwe. Dlatego też sensowne jest poszukiwanie metod przybliżonych. W granicy $V(t) \rightarrow 0$ rozwiązania redukują się do przypadku stacjonarnego. Nasuwa to myśl podejścia typu iteracyjnego. W zerowym kroku iteracji, po prostu zaniedbujemy oddziaływanie $V(t)$ i nasz układ redukuje się do równań (21.8). Możemy więc napisać

$$C_m^{(0)}(t) = C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle. \quad (21.11)$$

Kolejne kroki iteracyjne polegają na tym, że po prawej stronie równań (21.7) wstawiamy rozwiązanie uzyskane w kroku poprzednim. A zatem pierwsza iteracja prowadzi do

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(0)}(t), \quad (21.12)$$

gdzie, zgodnie z (21.11) mamy $C_n^{(0)}(t) = C_n(t_0)$, czyli współczynniki rozkładu początkowego. Ogólniej, w j -otym kroku iteracji mamy równania

$$\frac{d}{dt} C_m^{(j)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n^{(j-1)}(t). \quad (21.13)$$

Aby wykonać j -oty krok, trzeba najpierw scałkować równania kroku poprzedniego. Jest to więc procedura żmudna i skomplikowana. Cechą procedury iteracyjnej jest to, że w kroku zerowym w ogóle nie uwzględniamy oddziaływań. Krok pierwszy (21.12) wprowadza już oddziaływanie $V(t)$ – uzyskane $C_m^{(1)}(t)$ zależeć będzie od $V(t)$ w pierwszej potędze. Krok drugi, w równaniu dla $C_m^{(2)}$ po prawej stronie zawierać będzie element macierzowy $\langle \phi_n | V(t) | \phi_q \rangle$ i $C_q^{(1)}(t)$, które jest już proporcjonalne do $V(t)$. Wobec tego $C_m^{(2)}(t)$ będzie zależeć od oddziaływania w drugiej potędze. A zatem w (21.13) – w j -otym kroku, $V(t)$ występować będzie w j -otej potędze.

W praktyce często mówimy, że zaburzenie jest "słabe" (oczywiście należy wyjaśnić co to znaczy). W takim przypadku często wystarczy posłużyć się jedynie pierwszym krokiem iteracyjnym. W dalszych rozważaniach tak też postąpimy, co pozwoli uniknąć wzrastającej komplikacji kolejnych kroków. Ograniczymy się więc do analizy równania (21.12). Postaramy się także uzasadnić sensowność naszych przybliżeń

Prawdopodobieństwo przejścia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń

Badamy więc równanie (21.12), w którym zgodnie z (21.10) i (21.11) kładziemy $C_n^{(0)}(t) = \delta_{np}$. otrzymujemy

$$\frac{d}{dt} C_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle \phi_k | V(t) | \phi_n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \delta_{np}. \quad (21.14)$$

Scałkowanie tego równania jest proste

$$C_k^{(1)}(t) = \delta_{kp}(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{kp} t_1} \langle \phi_k | V(t_1) | \phi_p \rangle, \quad (21.15)$$

gdzie ponownie wykorzystaliśmy warunek początkowy. Interesują nas na ogół przejścia $|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$ gdzie $k \neq p$, tj. przejścia pomiędzy różnymi stanami własnymi niezaburzonego hamiltonianu. Zgodnie z powyższą dyskusją, możemy poszukiwane prawdopodobieństwo przejścia zapisać w postaci

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) \equiv |C_k^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 e^{i\omega_{kp} t_1} \langle \phi_k | V(t_1) | \phi_p \rangle \right|^2. \quad (21.16)$$

Relację powyższą można zestawić ze wzorem (34.101) otrzymanym zupełnie inną metodą. Spodziewamy się, że uzyskane $P^{(1)}(k, t|p, 0)$ jest różne od zera o ile tylko nie znika element macierzowy, co może prowadzić do tzw. reguł wyboru¹. Co więcej, przejścia $|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$ spowodowane zewnętrznym zaburzeniem sprawiają, że energia układu nie jest stała. Pod wpływem oddziaływań układ przestaje być stacjonarny, może absorbować energię z zewnętrznego pola i może energię doń emitować. Dyskusję tych procesów zajmiemy się dalej.

Prawdopodobieństwo (21.16) jest rezultatem przybliżenia pierwszego rzędu. Trzeba oczywiście zbadać zakres jego stosowności. Porównanie ścisłego równania (21.7) i przybliżonego (21.14) pokazuje, że współczynnik $C_n(t)$ w dość "brutalny" sposób zamieniliśmy na jego przybliżenie zerowego rzędu: $C_n^{(0)}(t) = C_n(0) = \delta_{np}$. Możemy sądzić, że jeśli przedział czasu $t - t_0$ jest krótki na tyle, że $C_n(t)$ mało się różni od $C_n(0)$, to nasze przybliżenie jest sensowne. Trzeba jednak to zbadać dokładniej. Ponadto z (21.15) dla $k = p$ widzimy, że

$$P^{(1)}(p, t|p, 0) = \left| 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle \phi_p | V(t_1) | \phi_p \rangle \right|^2, \quad (21.17)$$

(gdzie $\omega_{pp} = 0$), jest prawdopodobieństwem tego, że układ pozostanie w stanie początkowym $|p\rangle$. Nie jest oczywiste, czy (w pierwszym rzędzie) wszystkie prawdopodobieństwa (21.16) i (21.17) sumują się do jedynki. Ponownie więc zachodzi potrzeba zbadania zakresu stosowności przybliżeń.

Formuła (21.16) jest w zasadzie gotowa do zastosowań (przy milczącym założeniu jej stosowności). Wystarczy określić niezaburzony (nieoddziałujący) układ fizyczny, to jest podać jego hamiltonian H_0 oraz jego stany i wartości własne, a także zadać postać hamiltonianu oddziaływania $V(t)$. Wówczas za pomocą wzoru (21.16) (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) można obliczać i badać prawdopodobieństwo przejścia $P^{(1)}(k, t|p, t_0)$. Pewne przykłady zastosowania i dyskusji wyrażenia (21.16) na prawdopodobieństwo przejścia można znaleźć w literaturze i w *Uzupełnieniach*. W naszych dalszych rozważaniach skoncentrujemy się na omówieniu pewnego szczególnego, lecz bardzo ważnego przykładu. Jego analiza pozwoli nam także (przynajmniej częściowo) przedyskutować warunki stosowności naszych przybliżeń.

¹Jeśli dla pewnych p i k element $\langle \phi_k | V(t_1) | \phi_p \rangle = 0$, to wówczas mówimy, że przejście takie jest zabronione (w pierwszym rzędzie). Reguły wyboru mówią zaś, które przejścia są dozwolone.

21.3 Zaburzenie harmoniczne

Formuła (21.16) może być stosowana (w rachunku zaburzeń pierwszego rzędu) dla dowolnego oddziaływanego $V(t)$, które jest w jakimś sensie "słabe" (co to znaczy, wyjaśnimy dalej). Jednym z najważniejszych oddziaływań jest oddziaływanie układów fizycznych z biegnącą falą elektromagnetyczną. Warto jest więc starannie prześledzić zastosowanie naszego formalizmu do opisu zaburzeń harmonicznych – periodycznych w czasie.

Rozważymy tu oddziaływanie, które ma postać

$$V(t) = \frac{1}{2} (W e^{i\omega t} + W^\dagger e^{-i\omega t}) \quad (21.18)$$

gdzie operatory W oraz W^\dagger nie muszą być hermitowskie. Przyjmiemy, że są one niezależne od czasu, tj.:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial W^\dagger}{\partial t} = 0. \quad (21.19)$$

Zauważmy jednak, że $V(t)$ określone w (21.18) jest (jako całość) operatorem hermitowskim, jakim być powinno, jest to bowiem hamiltonian oddziaływania układu z otoczeniem.

21.3.1 Prawdopodobieństwo przejścia

Dyskusję przeprowadzimy w oparciu o formułę (21.16), w której podstawimy oddziaływanie (21.18). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} P^{(1)}(k, t | p, 0) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 \langle \phi_k | \frac{1}{2} (W e^{i\omega t_1} + W^\dagger e^{-i\omega t_1}) | \phi_p \rangle e^{i\omega_{kp} t_1} \right|^2 \\ &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{kp} + \omega)t_1} \right. \\ &\quad \left. + \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \int_0^t dt_1 e^{i(\omega_{kp} - \omega)t_1} \right|^2 \end{aligned} \quad (21.20)$$

Obliczenie całek jest bardzo proste

$$\int_0^t dt_1 e^{i\Omega t_1} = \frac{e^{i\Omega t_1}}{i\Omega} \Big|_0^t = \frac{i}{\Omega} (1 - e^{i\Omega t}). \quad (21.21)$$

Wspólny dla obu całek czynnik i ma moduł równy 1, z (21.20) wynika

$$\begin{aligned} P^{(1)}(k, t | p, 0) &= \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{kp} + \omega)t}}{\omega_{kp} + \omega} \right. \\ &\quad \left. + \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \frac{1 - e^{i(\omega_{kp} - \omega)t}}{\omega_{kp} - \omega} \right|^2. \end{aligned} \quad (21.22)$$

Rozważmy składnik wewnętrzny modułu

$$\frac{1 - e^{i\Omega t}}{\Omega} = \frac{e^{i\Omega t/2}}{\Omega} (e^{-i\Omega t/2} - e^{i\Omega t/2}) = \frac{i}{2\Omega} e^{i\Omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (21.23)$$

Czynnik i ponownie nie daje wkładu, zatem

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \frac{e^{i(\omega_{kp}+\omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{mp}+\omega)} \sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right] \right. \\ \left. + \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \frac{e^{i(\omega_{kp}-\omega)t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{kp}-\omega)} \sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) t \right] \right|^2. \quad (21.24)$$

Kolejny czynnik $e^{i\omega_{mp}t/2}$ można wyłączyć, ma on moduł równy jedności. Dostajemy więc

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{1}{4\hbar^2} \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \frac{e^{i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{kp}+\omega)} \sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right] \right. \\ \left. + \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \frac{e^{-i\omega t/2}}{\frac{1}{2}(\omega_{kp}-\omega)} \sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) t \right] \right|^2. \quad (21.25)$$

Obliczenie pozostałygo modułu nie jest trudne², w rezultacie formułę (21.25) zapisujemy w postaci

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{1}{4\hbar^2} \left\{ \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{mp} + \omega) \right]^2} \right. \\ \left. + \left| \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega) \right]^2} \right. \\ \left. + 2 \operatorname{Re} \left[\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle^* e^{i\omega t} \right] \right. \\ \left. \times \frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{kp} + \omega)} \frac{\sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega)} \right\}. \quad (21.26)$$

Aby przedyskutować otrzymane (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń) wyrażenie (21.26) dla prawdopodobieństwa przejścia powinniśmy przebadać i omówić własności dwóch funkcji pomocniczych

$$f_t(x) = \frac{\sin^2 \left(\frac{1}{2}xt \right)}{\left(\frac{1}{2}x \right)^2} = g_t^2(x), \quad g_t(x) = \frac{\sin \left(\frac{1}{2}xt \right)}{\left(\frac{1}{2}x \right)}, \quad (21.27)$$

w których czas t pełni rolę parametru. Stosując te oznaczenia piszemy

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{1}{4\hbar^2} \left\{ \left| \langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \right|^2 f_t(\omega_{kp} + \omega) + \left| \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle \right|^2 f_t(\omega_{kp} - \omega) \right. \\ \left. + 2 \operatorname{Re} \left[\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle \langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle^* e^{i\omega t} \right] g_t(\omega_{kp} + \omega) g_t(\omega_{kp} - \omega) \right\}. \quad (21.28)$$

Zanim przejdziemy do dyskusji powyższego wyrażenia, poczynimy pewne uwagi dotyczące powyższej formuły.

²Nie trudno pokazać, że $|xe^{i\alpha} A_+ + ye^{-i\alpha} A_-|^2 = |x|^2 A_+^2 + |y|^2 A_-^2 + 2\operatorname{Re}\{xy^* e^{2i\alpha}\} A_+ A_- \cos 2\alpha$.

- Po pierwsze, dla zaburzenia (oddziaływania) cosinusoidalnego

$$V(t) = \frac{W_c}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = W_c \cos \omega t, \quad (21.29)$$

mamy $W = W^\dagger = W_c$. Wówczas wszystkie elementy macierzowe sprowadzają się do jednego wyrażenia. Formułę (21.28) możemy więc zapisać w postaci

$$\begin{aligned} P^{(1)}(k, t|p, 0) = & \frac{|\langle \phi_k | W_c | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \left\{ f_t(\omega_{kp} + \omega) + f_t(\omega_{kp} - \omega) \right. \\ & \left. + 2 \cos(\omega t) g_t(\omega_{kp} + \omega) g_t(\omega_{kp} - \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (21.30)$$

- Zaburzenie może być także stałe w czasie. W tym przypadku kładziemy $\omega = 0$. Wtedy $V(t) = W_c$ i wówczas ze wzoru (21.30) wynika

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) \xrightarrow{V(t) \rightarrow W_c = \text{const.}} \frac{|\langle \phi_k | W_c | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 4 f_t(\omega_{kp}). \quad (21.31)$$

bowiem przy $\omega = 0$ iloczyn funkcji $g_t(x)$ odtwarza $f_t(x)$. Dokładnie ten sam rezultat otrzymamy kładąc w (21.26) $\omega = 0$ oraz $W = W^\dagger = W_c$ i potem stosując oznaczenia (21.27).

21.3.2 Własności funkcji pomocniczych

Przechodzimy teraz do dyskusji własności funkcji pomocniczych wprowadzonych formułami (21.27).

Funkcja $f_t(x)$

Przede wszystkim stwierdzamy, że stosując do $f_t(x)$ dwukrotnie regułę de L'Hospitala otrzymamy

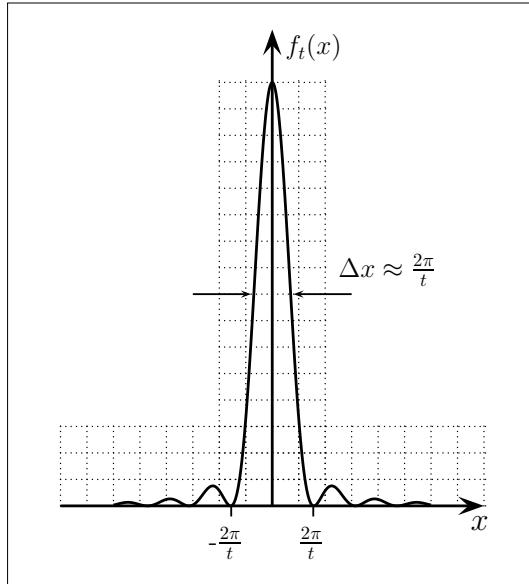
$$f_t(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \xrightarrow{x \rightarrow 0} t^2. \quad (21.32)$$

Badana funkcja ma więc w $x = 0$ ostry pik, tzw. pik centralny. Wykres tej funkcji jest przedstawiony na rysunku 21.1. Zera licznika (dla $x \neq 0$) są zerami funkcji $f_t(x)$ i jednocześnie lokalnymi minimami. Zera te odpowiadają

$$x_k t/2 = \pm k\pi, \quad (k = 1, 2, \dots) \implies x_k = \pm \frac{2k\pi}{t}. \quad (21.33)$$

Zera najbliższe pikowi centralnemu, to $x = \pm 2\pi/t$. Widzimy więc, że im większy parametr t , tym wyższe i węższe jest maksimum centralne. Jego szerokość jest dobrze oszacowana przez

$$\Delta x = 2\pi/t. \quad (21.34)$$



Rys. 21.1: Wykres funkcji $f_t(x)$ określonej wzorem (21.27). Na wykresie przyjęto $t = 4$.

Kolejne zera rozdzielają boczne maksima lokalne, które mają stałą szerokość rzędu π/t (odległość między zerami wynosi $2\pi/t$). Położenie maksimów lokalnych można znaleźć w sposób ścisły. Nie będą nam one jednak potrzebne, bowiem interesują tylko oszacowania. Poprzestaniemy na stwierdzeniu, że maksima te znajdują się w pobliżu punktów $x_k = \pm(2k + 1)\pi/t$, ($k = 1, 2, 3, \dots$), odpowiadających maksymalnym wartościom licznika funkcji $f_t(x)$.

Oszacujmy stosunek wysokości maksimum centralnego funkcji $f_t(x)$ do wysokości pierwszego maksimum bocznego, gdy licznik w (21.32) jest równy jedności

$$\frac{\text{max. centr.}}{\text{max. boczne}} \approx \frac{f_t(0)}{f_t(3\pi/t)} = \frac{t^2}{(\frac{1}{2} \cdot 3\pi/t)^{-2}} = t^2 \cdot \frac{9\pi^2}{4t^2} = \frac{9\pi^2}{4} \approx 22.2. \quad (21.35)$$

Zwróćmy przy tym uwagę, że proporcja ta nie zależy od wartości parametru t . Następne maksima szybko maleją. Ich proporcje do maksimum centralnego także nie zależą od t . Rozważmy teraz całkę (z funkcji parzystej)

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2(\frac{1}{2}xt)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 2 \int_0^{\infty} dx \frac{\sin^2(\frac{1}{2}xt)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \\ &= 4 \int_0^{\infty} d\left(\frac{x}{2}\right) \frac{\sin^2(\frac{1}{2}xt)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = 4 \int_0^{\infty} dy \frac{\sin^2(yt)}{y^2} = 4 \cdot \frac{\pi t}{2} = 2\pi t. \quad (21.36) \end{aligned}$$

co łatwo sprawdzić, odwołując się do tablic całek oznaczonych. Jeżeli pole pod pikiem centralnym przybliżymy za pomocą trójkąta, to pole przez niego ograniczone jest równe $\frac{1}{2}(4\pi/t)t^2 = 2\pi t$. Wartość całki pochodzi więc przede wszystkim od pola pod pikiem

centralnym. Dla dużych t przyczynki do całki (21.36) pochodzące od maksimów bocznych stają się zaniedbywalnie małe.

Niech teraz $G(x)$ będzie dowolną funkcją, która jest określona i wolnozmienna w otoczeniu $x = 0$. Rozważmy teraz całkę

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x) f_t(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x) \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2}. \quad (21.37)$$

Jeśli t jest dostatecznie duże, to funkcja $f_t(x)$ jest dobrze przybliżona tylko przez pik centralny, który jest bardzo wysoki i bardzo wąski. Funkcja $G(x)$ jest wolno zmienna w okolicach $x = 0$, więc jej wartość przybliżymy przez $G(0)$ i całkę (21.37) zapiszemy jako

$$J(t) \approx G(0) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} = G(0) \cdot 2\pi t, \quad (21.38)$$

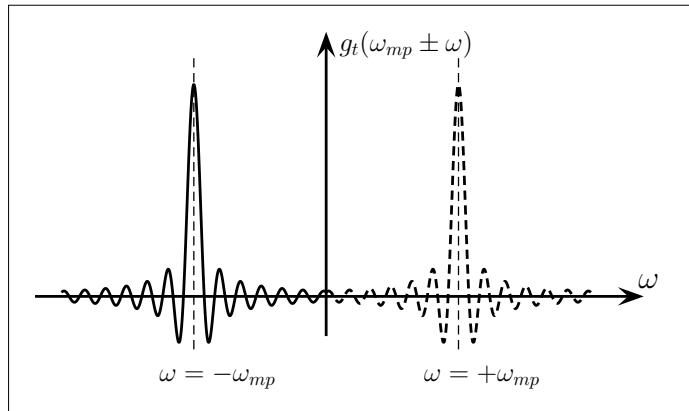
gdzie skorzystaliśmy z (21.36). Wnioskujemy teraz, że

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)^2} \cdot \frac{1}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi\delta(x). \quad (21.39)$$

A więc funkcja $f_t(x)/t$, dla dużych parametrów t , jest przybliżeniem delta-funkcji Diraca.

Funkcja $g_t(x)$

Badanie własności funkcji $g_t(x)$ przebiega bardzo podobnie.



Rys. 21.2: Wykresy funkcji $g_t(\omega_{mp} \pm \omega)$. Obie funkcje są wykreślone tylko w okolicach ich maksimów centralnych. Funkcja $g_t(\omega_{mp} + \omega)$ (linia ciągła) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} + \omega = 0$, tj. dla $\omega = -\omega_{mp}$. Funkcja $g_t(\omega_{mp} - \omega)$ (linia przerywana) ma maksimum centralne dla $\omega_{mp} - \omega = 0$, tj. dla $\omega = \omega_{mp}$.

Maksimum centralne funkcji $g_t(x)$ to

$$g_t(x) = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}xt\right)}{\left(\frac{1}{2}x\right)} \xrightarrow{x \rightarrow 0} t. \quad (21.40)$$

Zera funkcji $g_t(x)$ pokrywają się oczywiście z zerami funkcji $f_t(x)$. Nie ma tu specjalnej potrzeby rozważać szczególnów. Ograniczymy się do krótkiej dyskusji iloczynu

$$g_t(\omega_{kp} + \omega)g_t(\omega_{kp} - \omega), \quad (21.41)$$

występującego w wyrażeniach (21.26) lub (21.28) na prawdopodobieństwo przejścia. Każdy z czynników ma maksimum centralne dla $x = \omega_{mp} \pm \omega = 0$, a więc dla $\omega = \pm \omega_{mp}$. Rysunek 21.2 przedstawia wykresy (jako funkcji zmiennej ω) obu czynników oddzielnie. Jeżeli tylko czas t jest dostatecznie długi, to maksima obu czynników są dobrze rozdzielone (szerokość każdego z maksimów jest rzędu $2\pi/t$). W takim przypadku badany iloczyn jest zawsze bardzo mały, bo gdy jeden z czynników jest znaczący, to drugi jest już zaniedbywalnie mały. A zatem nasz iloczyn jest zaniedbywalny, jeśli szerokość odpowiednich pików centralnych jest mała w porównaniu z odlegością pomiędzy nimi. Warunkiem pozwalającym zaniedbać iloczyn (21.41) jest więc

$$\frac{2\pi}{t} \ll 2|\omega_{kp}| \implies t \gg \frac{1}{|\omega_{kp}|}, \quad (21.42)$$

bowiem $2|\omega_{mp}|$ to odległość między pikami centralnymi obu czynników. Warunek ten, określający możliwość zaniedbania trzeciego składnika w wyrażeniu (21.26) lub (21.28), wykorzystamy w dalszej dyskusji prawdopodobieństwa przejścia pod wpływem zaburzenia harmonicznego.

21.3.3 Prawdopodobieństwo przejścia. Przybliżenie rezonansowe

Przybliżenie rezonansowe

Wracamy do dyskusji prawdopodobieństwa przejścia danego wzorem (21.26) lub (21.28). Zakładamy, że zaburzenie nie jest stałe w czasie, czyli $\omega \neq 0$. Analizując konkretne przejście $|p\rangle \rightarrow |k\rangle$ pomiędzy stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego wybieramy (ustalamy) pewną częstotliwość ω_{kp} . Zależy ona od charakteru układu niezaburzonego, więc na ogół nie mamy wpływu na jej wartość. Z drugiej strony, częstotliwość $\omega \neq 0$ charakteryzuje zaburzenie, możemy zatem uważać ją za zmienny parametr, który możemy regulować określając warunki doświadczenia. Do analizy przypadku $\omega = 0$ wróćmy w dalszej części rozdziału. Z własności funkcji pomocniczych wynika, że jeśli czas t jest dostatecznie długi (spełniony jest warunek (21.42)), to trzeci składnik w (21.26) lub (21.28) jest zaniedbywalny i wtedy

$$\begin{aligned} P^{(1)}(k, t|p, 0) = & \frac{|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} + \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} + \omega) \right]^2} \\ & + \frac{|\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega) \right]^2}. \end{aligned} \quad (21.43)$$

Dokonaliśmy więc przybliżenia polegającego na założeniu, że maksima centralne funkcji pomocniczych są wąskie i dobrze rozdzielone. Przybliżenie to nazwiemy rezonansowym. Dodatkowe uzasadnienie tej nazwy wynika z zastosowania przejścia granicznego (21.39) do obu członów powyższego wyrażenia. Dla dostatecznie długich czasów t otrzymujemy wówczas

$$\begin{aligned} P^{(1)}(k, t|p, 0) &= \frac{|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{kp} + \omega) \\ &+ \frac{|\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{kp} - \omega). \end{aligned} \quad (21.44)$$

Wynik ten jest niepokojący, bo czas t jest duży, a prawdopodobieństwo nie może przekraczać jedności. Dlatego lepiej jest wprowadzić tzw. prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu

$$\begin{aligned} p^{(1)}(k|p) &= \frac{d}{dt} P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2 \delta(\omega_{kp} + \omega) \\ &+ \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2 \delta(\omega_{kp} - \omega). \end{aligned} \quad (21.45)$$

Obecność czynników $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ sprawia, że tylko te przejścia dla których

$$\omega = |\omega_{mp}| = \frac{|E_m^{(0)} - E_p^{(0)}|}{\hbar}, \quad (21.46)$$

mają niezerowe prawdopodobieństwo przejścia. Warunek ten interpretujemy jako zasadę zachowania energii: kwant pola oddziaływania o energii równej $\hbar\omega$ wymusza tylko takie przejścia, dla których zachowana jest energia. Innymi słowy, zmiana energii układu poddanego zaburzeniu jest równa energii kwantu pola oddziałującego na układ. Dlatego właśnie poczynione przybliżenie nazywamy rezonansowym.

Mimo formalnej elegancji i stosunkowo jasnej interpretacji fizycznej, do wyrażenia (21.45) należy podchodzić z pewną dozą ostrożności. Wynika to, z faktu, że $\delta(\omega_{mp} \pm \omega)$ jest dystrybucją, a nie funkcją liczbową. Dlatego też delt tych trzeba się jakoś pozbyć przez odpowiednie uśredniania, co najlepiej omówić na przykładach. Po drugie, ograniczając się do pierwszej iteracji mówiliśmy, że obliczane prawdopodobieństwa powinny być małe (w porównaniu z jednością), co ograniczało nasze rozważania do czasów krótkich. Relacja (21.45) odpowiada dużym czasom, więc trzeba jakoś pogodzić dwa sprzeczne na pozór warunki, które powinien spełniać czas t . Ponownie stwierdzamy, że musimy przeprowadzić staranną dyskusję dokonanych przybliżeń.

Przed dalszą dyskusją wyrażenia (21.43) zauważmy, że dla zaburzenia cosinusoidalnego (21.29) mamy $W = W^\dagger = W_c$. W tym wypadku oba elementy macierzowe występujące w formułach (21.43)–(21.45) są jednakowe.

Interpretacja fizyczna: emisja i absorpcja

W powyższej, dość formalnej dyskusji, traktowaliśmy częstotliwość ω jako zmienną, od której zależy kształt funkcji pomocniczej $f_t(\omega_{kp} \pm \omega)$. Częstotliwość ω ma jednak sens fizyczny częstotliwości

zaburzenia, dlatego też sensowne jest zakładanie $\omega > 0$, co pozwala przeprowadzić dalszą dyskusję warunków dominacji pierwszego lub drugiego składnika w wyrażeniu (21.43) dla prawdopodobieństwa przejścia. Przyjmiemy ponadto, że warunek (21.42) jest spełniony. Maksima centralne obu składników są odległe, każdy z nich dominuje w otoczeniu swego maksimum, gdzie drugi jest zaniedbywalnie mały.

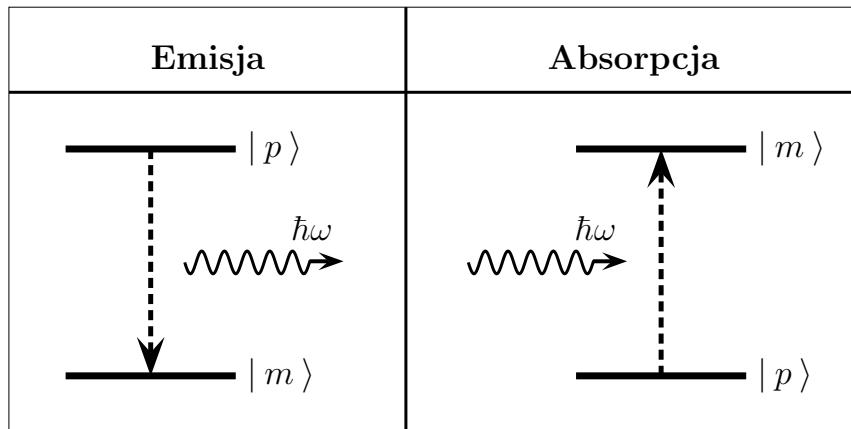
Pierwszy składnik w (21.43) wyraźnie dominuje jeśli $\omega \approx -\omega_{kp}$. Wobec tego mamy

$$\omega \approx -\frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0. \quad (21.47)$$

Warunek ten oznacza, że $E_p^{(0)} > E_k^{(0)}$. Energia stanu początkowego jest większa niż energia stanu końcowego. Odpowiada to przejściu "w dół" skali energetycznej. Układ poddany zewnętrznemu zaburzeniu musi zmniejszyć, czyli wyemitować energię, aby przejść do stanu o mniejszej (niższej) energii, co ilustruje lewa część rysunku 21.3. Gdy pierwszy składnik w (21.43) jest duży, to drugi jest bardzo mały i można go zaniedbać. A więc otrzymujemy prawdopodobieństwo przejścia

$$P_{em}^{(1)}(k, t | p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{4 \hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) \right]^2}, \quad (21.48)$$

które nazwiemy prawdopodobieństwem emisji.



Rys. 21.3: Schematyczna ilustracja procesów emisji i absorpcji. W procesie emisji układ wypromieniuje na zewnątrz kwant pola oddziaływania o energii $\hbar\omega = E_p^{(0)} - E_m^{(0)}$. W przypadku absorpcji układ pochłania z zewnątrz kwant o energii $\hbar\omega = E_m^{(0)} - E_p^{(0)}$.

Drugi człon w (21.43) jest dominujący jeśli $\omega \approx \omega_{kp}$, czyli gdy

$$\omega \approx \frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0. \quad (21.49)$$

więc $E_k^{(0)} > E_p^{(0)}$. Energia stanu końcowego jest większa niż energia stanu początkowego. Układ musi zaabsorbować energię, aby przejść ze stanu $|\phi_p\rangle$ o niższej energii, do stanu

$|\phi_k\rangle$ o większej energii. Jest to proces absorpcji, przedstawiony schematycznie w prawej części rysunku 21.3. W tym wypadku, pierwszy człon wyrażenia (21.43) jest zaniedbywalny, zatem prawdopodobieństwo absorpcji wynosi

$$P_{abs}^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{kp} - \omega) \right]^2}. \quad (21.50)$$

W obu omawianych przypadkach (przy tych samych zastrzeżeniach co poprzednio) możemy dokonać przejścia granicznego jak w (21.43)–(21.45). Dostajemy wówczas prawdopodobieństwa przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(k|p) = \frac{\pi |\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{2\hbar^2} \delta(\omega_{kp} + \omega), \quad (21.51a)$$

$$p_{abs}^{(1)}(k|p) = \frac{\pi |\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{2\hbar^2} \delta(\omega_{kp} - \omega). \quad (21.51b)$$

Ponownie zauważamy, że przy zaburzeniu cosinusoidalnym $W = W^\dagger = W_c$ i elementy macierzowe w prawdopodobieństwach emisji i absorpcji są jednakowe.

Formułami (21.48) i (21.50) posługujemy się w praktycznych obliczeniach dla tego też, jak już wskazywaliśmy, wymagają one dalszej dyskusji.

21.3.4 Zaburzenie stałe w czasie

W praktycznych zastosowaniach mamy czasem $V(t) = W_0 = const$. Zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejść, których prawdopodobieństwo dane jest wzorem (21.31):

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W_0 | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2}\omega_{kp}t \right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{kp} \right)^2}. \quad (21.52)$$

Stosując przejście graniczne (21.39) otrzymamy

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W_0 | \phi_p \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot 2\pi t \delta(\omega_{kp}), \quad (21.53)$$

więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu pod wpływem stałego zaburzenia wynosi

$$p^{(1)}(k|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \phi_k | W_0 | \phi_p \rangle|^2 \delta(\omega_{kp}). \quad (21.54)$$

W tym wypadku trudno mówić o emisji czy absorpcji. Czynnik $\delta(\omega_{kp})$ wskazuje, że energia jest zachowana. Czyli zaburzenie stałe w czasie prowadzi do przejścia $|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$ pomiędzy stanami o tej samej energii. Zwróćmy uwagę, że wyrażenia (21.52) i (21.54) różnią się od odpowiednich formuł dla zaburzenia cosinusoidalnego o czynnik 4.

21.3.5 Szerokość rezonansu i zasada nieoznaczoności

Ścisłe zachowanie energii, jak we wzorach (21.51) jest rezultatem przejścia do granicy bardzo długich czasów (mówiąc precyzyjnie $t \rightarrow \infty$). Przejście takie jest bardziej formalnym krokiem matematycznym, niż fizycznie uzasadnioną procedurą. Wzory (21.48) i (21.50) są fizycznie bardziej uzasadnione. Wykres przedstawiony na rysunku 21.1 pozwala przeprowadzić następujące rozumowanie. Prawdopodobieństwo emisji lub absorpcji jest znaczące, jeżeli "'siedzimy'" w okolicach centrum piku, okolicach o rozmiarze rzędu szerokości rezonansu, a więc jeśli

$$\Delta |\omega \pm \omega_{kp}| \approx \frac{2\pi}{t}. \quad (21.55)$$

Im czas t jest dłuższy, tym szerokość rezonansu jest mniejsza.

Rozważmy teraz następujące doświadczenie. Za pomocą zaburzenia harmonicznego o częstotliwości ω , którą możemy regulować, chcemy zmierzyć różnicę energii $\hbar\omega_{kp} = E_k^{(0)} - E_p^{(0)}$ (absorpcja). Jeżeli częstotliwość ω jest znacznie różna od ω_{kp} , to prawdopodobieństwo absorpcji jest zaniedbywalnie małe. Zmieniając stopniowo ω możemy coraz lepiej dostrajać się do rezonansu. A więc $\Delta E = \hbar\omega - (E_k^{(0)} - E_p^{(0)})$ będzie coraz bliższa rezonansowi, czyli coraz mniejsza. Jeżeli ΔE "trafi" w szerokość rezonansu to prawdopodobieństwo absorpcji stanie się znaczące. Jeśli więc

$$\Delta E = \Delta|\omega - \omega_{kp}| \cdot \hbar \approx \frac{2\pi}{t} \hbar, \quad (21.56)$$

to proces absorpcji będzie zachodzić. Oznacza to, że za pomocą oddziaływania o częstotliwości ω , działającego przez czas t , mierzymy energię z dokładnością taką, że

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \quad (21.57)$$

Wydłużając czas pomiaru osiągamy lepszą dokładność pomiaru energii (niepewność ΔE maleje), bowiem rezonans się zwiększa.

Uzyskane związki przypominają relację nieoznaczoności energia–czas. Należy jednak stwierdzić, że tutaj czas t jest parametrem narzuconym z zewnątrz, a nie charakterystycznym czasem swobodnej ewolucji układu fizycznego.

21.3.6 Warunki stosowalności

Wprowadzając przybliżenie rezonansowe stwierdziliśmy, że warunkiem jego stosowalności jest dobre rozdzielenie pików centralnych, co sprowadziło się do warunku (21.42), tj. do żądania aby

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{kp}|}, \quad (21.58)$$

czyli do żądania, aby czas działania zaburzenia był dostatecznie długi. Ponieważ częstotliwość zaburzenia jest bliska $|\omega_{kp}|$, więc warunek (21.58) możemy sformułować tak: czas trwania

zaburzenia musi być na tyle długi, aby zaburzenie wykonało wiele oscylacji – aby było rzeczywiście zaburzeniem harmonicznym, bowiem $\omega \approx |\omega_{kp}|$.

Z drugiej strony, omawiając ograniczenie się do pierwszego kroku iteracji mówiliśmy, że czas t musi być na tyle krótki, aby otrzymane prawdopodobieństwo przejścia było małe w porównaniu z jednością. Warunek ten jest oczywisty, jeśli zauważymy, że dla zaburzenia cosinusoidalnego i dla ścisłego rezonansu prawdopodobieństwo (21.48) lub (21.50) redukuje się do

$$P_{em,abs}^{(1)}(k, t|p, 0) \xrightarrow[\omega = \omega_{kp}]{} \frac{|\langle \phi_k | W_c | \phi_p \rangle|^2}{4\hbar^2} \cdot t^2, \quad (21.59)$$

(patrz przejście graniczne (21.32)). A zatem t nie może być zbyt duże, bo prawdopodobieństwo nie może być dowolnie duże. Widzimy więc, że sensowne jest żądać, aby

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle \phi_k | W_c | \phi_p \rangle|}. \quad (21.60)$$

Jeśli więc zaburzenie jest "słabe", to mały mianownik sprawia, że ograniczenie to nie jest zbyt silne, choć trudne do interpretacji, bo nie wiadomo co oznacza termin "słabe". Warunki (21.58) i (21.60) muszą być jednak zgodne, a więc

$$\frac{1}{|\omega_{kp}|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|}. \quad (21.61)$$

Stąd oczywiście wynika warunek

$$|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle| \ll \hbar |\omega_{kp}|, \quad (21.62)$$

który nadaje sens "słabości" zaburzenia: energie związane z zaburzeniem, określone elementem macierzowym z lewej, powinny być małe w porównaniu z odstępami pomiędzy poziomami energetycznymi układu niezaburzonego (nieoddziałującego).

Na zakończenie dyskusji poczyńmy jeszcze pewne dodatkowe uwagi dotyczące stosowności dokonanych przybliżeń.

- Ścisłe zbadanie stosowności rachunku zaburzeń (iteracji tylko pierwszego rzędu) powinno także dotyczyć wyrazów wyższego rzędu. Należałyby zbadać, czy np. wyrazy drugiego rzędu różnią się od wyrazów rzędu pierwszego. Aby przybliżenie było uzasadnione, wyrazy rzędu drugiego powinny być znacznie mniejsze od wyrazów pierwszego rzędu. Udzielenie odpowiedzi na to pytanie jest trudne, bowiem wyrazy wyższych rzędów zawierają elementy macierzowe inne niż tylko $\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle$. Warunek (21.60) jest konieczny, ale ścisłe rzecz biorąc, nie musi być wystarczający. Na ogólnie więc nie wystarczy żądać jego spełnienia tylko dla jednego elementu macierzowego. Inne elementy $\langle \phi_k | W | \phi_n \rangle$ też muszą spełniać pewne dodatkowe warunki, których jednak nie będziemy tu omawiać.

- Czas trwania zaburzenia musi być z jednej strony krótki (stosowalność pierwszego rzędu rachunku zaburzeń), a z drugiej strony dostatecznie długi, by stosowalne było przybliżenie rezonansowe. Muszą więc być spełnione oba człony warunku (21.61). Gdy mówimy "czas dostatecznie długi" to mamy na myśli stosowalność przybliżenia rezonansowego. Wtedy też możemy w przybliżeniu zastosować relację (21.39). Niestosowalność przybliżenia rezonansowego (zbyt krótki czas) oznacza, że w wyrażeniu (21.26) dla prawdopodobieństwa przejścia trzeci człon (o charakterze interferencyjnym) nie może być pominięty.
- Jeśli zaburzenie jest niezależne od czasu, to wtedy stosuje się wzór (21.31) i przybliżenie rezonansowe nie jest potrzebne, bowiem wtedy uwzględnione są wszystkie człony występujące w (21.26). Oczywiście w tym przypadku, pik centralny odpowiada $\omega_{kp} = 0$, co interpretujemy jako przejaw zasad zachowania energii.
- Dla długich czasów (niespełniających górnego ograniczenia (21.61)) musimy znaleźć jakieś inne metody obliczeń. Przykładem takich metod jest tzw. przybliżenie sekularne, które jest omówione w *Uzupełnieniach*.

21.3.7 Podsumowanie

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń obliczyliśmy prawdopodobieństwa przejść pomiędzy stanami własnymi $|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu, wywołane oddziaływaniem harmonicznym

$$V(t) = \frac{1}{2} (W e^{i\omega t} + W^\dagger e^{-i\omega t}). \quad (21.63)$$

Prawdopodobieństwo emisji (przejście w dół skali energetycznej) dane jest wzorem

$$P_{em}^{(1)}(k, t | p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{4 \hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} + \omega) \right]^2}, \quad (21.64)$$

natomiast prawdopodobieństwo absorpcji (przejście w górę skali energetycznej) to

$$P_{abs}^{(1)}(k, t | p, 0) = \frac{|\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{4 \hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{kp} - \omega) \right]^2}. \quad (21.65)$$

Zastosowane do emisji lub absorpcji przybliżenie rezonansowe uwzględnia (przybliżone) zachowanie energii tak, że niepewność (rozmycie) energii spełnia

$$\Delta E \cdot t \approx \hbar. \quad (21.66)$$

Im dłuższy czas działania zaburzenia, tym mniejsze ΔE . Jeśli możliwe jest (i uzasadnione) przejście $t \rightarrow \infty$ (czas t jest dostatecznie długi), to wówczas możemy zastosować (21.39)

i znaleźć prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(k|p) = \frac{\pi |\langle \phi_k | W | \phi_p \rangle|^2}{2 \hbar^2} \delta(\omega_{kp} + \omega), \quad (21.67a)$$

$$[2mm] p_{abs}^{(1)}(k|p) = \frac{\pi |\langle \phi_k | W^\dagger | \phi_p \rangle|^2}{2 \hbar^2} \delta(\omega_{kp} - \omega). \quad (21.67b)$$

Jeżeli zaburzenie jest cosinusoidalne, tj. gdy $W = W^\dagger = W_c$, wówczas elementy macierzowe występujące w powyższych formułach są wszystkie jednakowe.

Dla zaburzenia stałego w czasie mamy prawdopodobieństwo przejścia dane wzorem

$$P^{(1)}(k, t|p, 0) \xrightarrow{V(t) \rightarrow W_0 = \text{const.}} \frac{|\langle \phi_k | W_0 | \phi_p \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_{kp}t\right)}{\left(\frac{1}{2}\omega_{kp}\right)^2}, \quad (21.68)$$

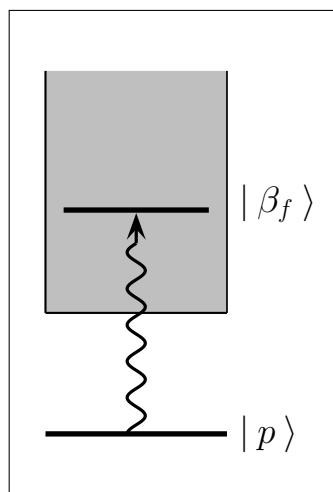
które w granicy dostatecznie długiego czasu (21.39) prowadzi do prawdopodobieństwa na jednostkę czasu danego wzorem

$$p^{(1)}(k|p) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \phi_k | W_0 | \phi_p \rangle|^2 \delta(\omega_{kp}). \quad (21.69)$$

Zaburzenie stałe dopuszcza jedynie przejścia pomiędzy stanami o jednakowych energiach. Zwróćmy uwagę, że wyrażenie powyższe jest bardzo podobne do wzorów (21.67). Różni się o dodatkowy czynnik 4 i odpowiada $\omega = 0$ – zerowej częstości zaburzenia.

21.4 Sprzężenie ze stanami z continuum

21.4.1 Dyskusja problemu



W naszych dotychczasowych rozważaniach stan końcowy $|\phi_k\rangle$ był stanem dyskretnym o ściśle określonej energii. Jednakże w wielu praktycznych zagadnieniach stan końcowy jest często jednym ze stanów leżących w obrębie grupy stanów tworzących bądź to continuum (widmo ciągłe), bądź zbiór bardzo wielu, bardzo blisko położonych stanów. Przykładem takiego procesu może być jonizacja atomu, gdy elektron吸收ując energię z zewnątrz przechodzi ze stanu związanego (widmo energii dyskretne) do stanu swobodnego z widma ciągłego i odrywa się od reszty atomu pozostawiając jon dodatni. Przejścia w odwrotną stronę są możliwe (jon może wychwycić elektron i rekombinować), wymagają jednak nieco innych sposobów opisu. Dlatego skoncentrujemy się na omówieniu procesów typu absorpcji (przedstawionego na rysunku 21.4).

Aby opisać takie zjawiska przyjmijmy, że stany końcowe $|\beta\rangle$ mają pewną gęstość $g(E_\beta)$ (zależną od ich energii), taką,

Rys. 21.4: Sprzężenie stanu dyskretnego $|p\rangle$ ze stanami continuum.

że $g(E_\beta)dE_\beta$ mówi nam ile stanów mieści się w przedziale energii $(E_\beta, E_\beta + dE_\beta)$. Gęstość stanów $g(E_\beta)$ zdaje jednocześnie sprawę z ewentualnej degeneracji stanów końcowych.

Chcemy obliczyć prawdopodobieństwo przejścia ze stanu dyskretnego $|p\rangle$ do grupy stanów $|\beta\rangle$ zgrupowanych wokół stanu $|\beta_f\rangle$ o energii E_{β_f} . Wyprowadzone powyżej prawdopodobieństwa przejść między stanami dyskretnymi potraktujemy jako pewne gęstości, które trzeba przesumować po stanach końcowych. Szukamy więc, w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, prawdopodobieństwa $P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0)$, które przedstawimy jako sumę

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \sum_{\beta \in D_f} P^{(1)}(\beta, t|p, 0), \quad (21.70)$$

gdzie D_f to pewna dziedzina parametrów o centrum w β_f . Dziedzinę tę określmy dokładniej nieco dalej. Każdy z członów tej sumy jest prawdopodobieństwem typu (21.65) lub (21.68). Obliczając sumę musimy uwzględnić, że stany wokół $|\beta_f\rangle$ są rozłożone z gęstością $g(E_\beta)$, dlatego też sumę zastępujemy całką

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) P^{(1)}(\beta, t|p, 0), \quad (21.71)$$

gdzie D_E to pewna dziedzina energii rozłożonych wokół E_{β_f} . Do (21.71) możemy teraz podstawić prawdopodobieństwa (21.65) lub (21.68). Kładąc dla prostoty $W = W^\dagger = W_c$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) &= \frac{\xi}{4\hbar^2} \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) \left| \langle \beta | W_c | p \rangle \right|^2 \\ &\times \frac{\sin^2 \left[\left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right) \frac{t}{2} \right]}{\frac{1}{4} \left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right)^2}, \end{aligned} \quad (21.72)$$

gdzie czynnik $\xi = 1$ odpowiada zaburzeniu cosinusoidalnemu, zaś $\xi = 4$ i $\omega = 0$ zaburzeniu stałemu w czasie. Dalsze kroki sprowadzają się do obliczenia całki. Ostatni czynnik ma kształt funkcji pomocniczej $f_t(x)$ przy $x = (E_\beta - E_p)/\hbar - \omega$. Funkcja ta ma, jak wiemy, bardzo ostre maksimum w $x = 0$ (o ile czas t jest dostatecznie duży). Maksimum to odpowiada energii

$$E_{\beta_f} = E_p + \hbar\omega. \quad (21.73)$$

Funkcja podcałkowa w (21.72) praktycznie znika gdy zmienna całkowania E_β istotnie różni się od wartości E_{β_f} . Istotnie, to znaczy o więcej niż o szerokość maksimum (patrz (21.34)), a więc o więcej niż $\Delta E_\beta/\hbar \sim \pi/t$.

Założymy, że pozostałe wyrazy pod całką w (21.72) są wolno zmienne w okolicach maksimum E_{β_f} ostatniego czynnika. Jeżeli więc czas t jest dostatecznie duży, to możemy zastosować przejście graniczne (21.39). Dzięki temu nasza całka sprowadza się do

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \frac{\xi}{4\hbar^2} \int_{E_\beta \in D_E} dE_\beta g(E_\beta) \left| \langle \beta | W_c | p \rangle \right|^2 \cdot 2\pi t \delta \left(\frac{E_\beta - E_p}{\hbar} - \omega \right). \quad (21.74)$$

Ponieważ $\delta(x/a) = a\delta(x)$, więc pojawia się czynnik \hbar i mamy

$$P_F^{(1)}(\beta_f, t|p, 0) = \xi \frac{\pi t}{2\hbar} \left| \langle \beta_f | W_c | p \rangle \right|^2 g(E_{\beta_f} = E_p + \hbar\omega), \quad (21.75)$$

gdzie argument gęstości stanów końcowych zdaje sprawę z zachowania energii.

21.4.2 Złota reguła Fermiego

Prawdopodobieństwo (21.75) rośnie liniowo w czasie, dlatego jak poprzednio obliczmy pochodną i dostajemy prawdopodobieństwo przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta_f\rangle$ na jednostkę czasu

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \xi \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \beta_f | W_c | p \rangle \right|^2 g(E_{\beta_f} = E_p + \hbar\omega), \quad (21.76)$$

gdzie, jeszcze raz podkreślamy, obowiązuje zachowanie energii uwidocznione w argumencie gęstości $g(E_\beta)$. Rezultat ten nazywamy *złotą regułą Fermiego* (stąd zresztą indeks "F") bardzo często spotykaną w praktycznych zastosowaniach.

Dla zaburzenia cosinusoidalnego mamy zatem złotą regułę Fermiego w postaci

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \beta_f | W_c | p \rangle \right|^2 g(E_{\beta_f} = E_p + \hbar\omega), \quad (21.77)$$

co zachodzi dla $V(t) = W_c \cos \omega t$. Za jej pomocą można np. szacować prawdopodobieństwo jonizacji atomu pod wpływem fali elektromagnetycznej.

Złota reguła Fermiego bywa też przydatna do opisu zjawisk zachodzących pod wpływem zaburzenia niezależnego od czasu

$$p_F^{(1)}(\beta_f|p) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \beta_f | W_0 | p \rangle \right|^2 g(E_{\beta_f} = E_p), \quad (21.78)$$

przy czym $V(t) = W_0 = \text{const.}$. Relacja ta bywa przydatna na przykład przy analizie rozpraszania częstek na stałym potencjale.

Podkreślamy, że złota reguła Fermiego jest formułą przybliżoną, wynikającą z rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Bardzo ważnym jej własnością jest jawne uwzględnienie zasady zachowania energii. Niezerowe prawdopodobieństwo mają tylko takie przejścia $|p\rangle \rightarrow |\beta\rangle$, w których zachowana jest energia. Fakt ten jest odzwierciedlony w argumencie gęstości $g(E_\beta)$ stanów końcowych.

* * * * *

Rozdział 22

Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną

22.1 Hamiltonian oddziaływania

22.1.1 Wprowadzenie

Oddziaływanie zawsze zachodzi pomiędzy dwoma podkładami tworzącymi całość. W naszym przypadku będą to: atom i pole elektromagnetyczne. Hamiltonian układu jako całości powinien więc zawierać trzy składniki

$$H = H_A + H_F + H_{AF}, \quad (22.1)$$

gdzie H_A jest hamiltonianem atomu, H_F pola, a H_{AF} opisuje ich oddziaływanie. Kwantowo-mechaniczna teoria atomu jest nam już znana i nie sprawia trudności¹. Pole elektromagnetyczne jest także w gruncie rzeczy obiektem kwantowo-mechanicznym, a więc powinno być również w odpowiedni sposób skwantowane. Jednakże kwantowanie pola elektromagnetycznego jest zagadnieniem należącym raczej do elektrodynamiki kwantowej i tym samym wybiegającym poza ramy niniejszego wykładu.

Dlatego też posłużymy się tu tzw. przybliżeniem półklasycznym, omówionym w rozdziale 17. Atom jest obiektem kwantowo-mechanicznym, zaś potencjały pola, pole elektryczne \vec{E} , magnetyczne \vec{B} i inne wielkości fizyczne je charakteryzujące są klasycznymi funkcjami położenia i czasu. W tym kontekście hamiltonian pola H_F jest po prostu pewną stałą – energią pola, którą możemy wyłączyć z hamiltonianu (odpowiednio przesuwając skalę energetyczną). Wobec tego człon H_F w (22.1) odpada i mamy

$$H = H_A + H_{AF}, \quad (22.2)$$

gdzie teraz musimy zdefiniować oba składniki. Wymaga to nieco szerszej dyskusji, którą prowadzimy poniżej. Omawiając pole fali elektrycznej skorzystamy z podstawowych informacji znanych z elektrodynamiki.

¹Będziemy mieć na myśli atom wodoropodobny omówiony w rozdz. 16.

22.1.2 Układ atomowy

Celem naszym jest przedstawienie najważniejszych aspektów oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną. Dlatego też omówimy jeden z najprostszych modeli. Założymy, że atom spoczywa. Nie będziemy więc badać sprzężenia translacyjnych stopni swobody atomu z polem promieniowania. nie uwzględnimy więc np. efektu Dopplera, ani też ciekawych zjawisk związanych z chłodzeniem atomów.

Atom oddziałujący z polem elektromagnetycznym będziemy opisywać za pomocą modelu, jakim jest atom wodoropodobny (jednoelektronowy). Hamiltonian atomowy przyjmujemy więc w standardowej postaci, tj.:

$$H_A = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r), \quad (22.3)$$

gdzie m jest masą zredukowaną elektronu. Energie własne $E_\alpha^{(0)}$ oraz stany własne $\varphi_\alpha(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha \rangle$ hamiltonianu (22.3) uznajemy za znane (patrz rozdz. 16). W przypadku atomu wodoropodobnego indeks α jest "multiindeksem", to znaczy: $|\alpha\rangle = |n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$, zaś energie $E_\alpha^{(0)}$ są w odpowiednim stopniu zdegenerowane. Zwróćmy uwagę, że choć hamiltonian H_A nie zależy jawnie od spinu, to jednak spin elektronu jest uwzględniony przez odpowiedni dobór funkcji $\varphi_\alpha(\vec{r})$.

22.1.3 Oddziaływanie z falą elektromagnetyczną

Oddziaływanie atomu z padającą z zewnątrz falą elektromagnetyczną sprowadza się więc (w układzie środka masy, w którym jądro praktycznie spoczywa) do oddziaływania elektronu z polem promieniowania. W rozdziale 17 skonstruowaliśmy hamiltonian cząstki naładowanej poruszającej się w zewnętrznym polu elektromagnetycznym. Następnie, mówiąc o elektronie – a więc o cząstce ze spinem $1/2$ wprowadziliśmy tzw. hamiltonian Pauliego (18.7)o postaci

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + V(r) + q\phi - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}, \quad (22.4)$$

z odpowiednio dobranymi dobranymi potencjałami i polem $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$. Jeżeli pole spełnia warunek cechowania Coulomba $\text{div} \vec{A} = 0$ to w świetle dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 17 nasz hamiltonian przybiera następujący kształt

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 - \frac{q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (22.5)$$

Przedostatni człon prowadzi do małych efektów², więc możemy go z dobrym przybliżeniem zaniedbać. Zaniedbamy także składnik ostatni – spinowy. Uzasadnienie tego kroku podamy później, po dyskusji tzw. przybliżenia dipolowego. Pozostałe człony rozpoznajemy jako hamiltonian atomowy H_A według (22.3) oraz jako hamiltonian oddziaływania

²Wynika to z dyskusji przeprowadzonej w rozdz. 17. Patrz oszacowania (17.31)–(17.44).

elektronu z polem

$$H_{AF} = -\frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) \cdot \vec{\mathbf{p}}, \quad (22.6)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy, że potencjał wektorowy jest funkcją położenia i czasu. W celu dalszej analizy musimy teraz dokładniej określić potencjał $\vec{\mathbf{A}}$ odpowiadający fali elektromagnetycznej oświetlającej atom. Pole fali możemy przedstawić jako superpozycję monochromatycznych fal płaskich. Dlatego też najpierw zbadamy oddziaływanie atomu z pojedynczą falą płaską.

22.1.4 Fala płaska. Hamiltonian oddziaływania z atomem

Atom i pole nań oddziałujące znajdują się w próżni (gdzie nie ma ani ładunków, ani prądów swobodnych). Z równań Maxwella wynika wówczas, że potencjał wektorowy fali płaskiej można przedstawić za pomocą wzoru

$$\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\epsilon} \exp(i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t) + \vec{\epsilon}^* \exp(-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t) \right], \quad (22.7)$$

gdzie $\omega = c|\vec{\mathbf{k}}|$, $\vec{\mathbf{k}}$ wektor falowy (określający kierunek propagacji). Amplitudy $A(\omega) \in \mathbb{R}$, na razie nie precyzujeśmy dokładniej poza stwierdzeniem, że określa ona wagę z jaką fala płaska (22.7) wchodzi do superpozycji pól oddziałujących z atomem. Wektory $\vec{\epsilon}$ i $\vec{\epsilon}^*$ są jednostkowymi wektorami polaryzacji³, poprzecznymi w stosunku do wektora fala wektorowego, tj. spełniającymi

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon} = \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}^* = 0. \quad (22.8)$$

Warunek poprzeczności fali zapewnia, że

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} &= \frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\vec{\epsilon})_j e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + (\vec{\epsilon}^*)_j e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \left[(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}) e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - (\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}^*) e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] = 0, \end{aligned} \quad (22.9)$$

czyli wybrany potencjał wektorowy rzeczywiście spełnia warunek cechowania Coulomba. Podkreślmy, że jest to konsekwencja poprzeczności fali elektromagnetycznej.

Fizycznie mierzalnymi wielkościami są pola: elektryczne $\vec{\mathbf{E}}$ i magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ (a nie potencjał). Obliczmy je więc. Pole elektryczne jest dane w postaci

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} = -\frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i\omega \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right]. \end{aligned} \quad (22.10)$$

³Potencjał wektorowy $\vec{\mathbf{A}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ musi być rzeczywisty, stąd dwa składniki w (22.7). Ponadto $\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}^*$ odpowiada polaryzacji liniowej, zaś $\vec{\epsilon} \neq \vec{\epsilon}^*$ polaryzacji kołowej lub eliptycznej

Oczywiście, ze względu na warunki (22.8), pole elektryczne jest także poprzeczne, to jest

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0. \quad (22.11)$$

Pole magnetyczne fali płaskiej to

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \text{rot } \vec{\mathbf{A}} = \frac{A(\omega)}{2} \text{rot} [\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t}] \\ &= \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{e}}_j \varepsilon_{jmn} \frac{\partial}{\partial x_m} [\varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t}] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{e}}_j \varepsilon_{jmn} [k_m \varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - k_m \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t}] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{k}} \times [\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t}] \\ &= \vec{\mathbf{k}} \times \frac{\vec{\mathbf{E}}}{\omega} = \frac{\vec{\mathbf{k}}}{c |\vec{\mathbf{k}}|} \times \vec{\mathbf{E}}. \end{aligned} \quad (22.12)$$

A więc pole magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ jest również poprzeczne w stosunku do wektora falowego.

Obliczmy jeszcze (co nam się później przyda) gęstość energii fali. Korzystamy z ogólnej formuły

$$w = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2 + \frac{1}{\mu_0} |\vec{\mathbf{B}}|^2 \right). \quad (22.13)$$

Ponieważ w (22.12) wektor $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$ jest jednostkowy, więc $|\vec{\mathbf{B}}|^2 = |\vec{\mathbf{E}}|^2/c^2 = \mu_0 \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2$. Wobec tego gęstość energii pola fali płaskiej

$$\begin{aligned} w(\omega) &= \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2 \\ &= \varepsilon_0 \omega^2 \frac{A^2(\omega)}{4} [\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t}] [\vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} - \vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t}] \\ &= \varepsilon_0 \omega^2 \frac{A^2(\omega)}{4} [1 - e^{2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} - e^{-2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} + 1]. \end{aligned} \quad (22.14)$$

Składniki $e^{\pm 2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)}$ szybko oscylują, więc uśredniając po okresie fali, napiszemy

$$\bar{w}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega^2}{2} A^2(\omega), \quad (22.15)$$

lub równoważnie

$$A^2(\omega) = \frac{2 \bar{w}(\omega)}{\omega^2 \varepsilon_0}. \quad (22.16)$$

Amplituda $A(\omega)$ określa nie tylko wkład danej fali płaskiej do superpozycji oświetlającej atom, ale także średnią gęstość energii niesionej przez ową falę. Warto również przypomnieć, że natężenie promieniowania można wyrazić jako

$$I(\omega) = c \bar{w}(\omega), \quad (22.17)$$

a zatem w dalszych rozważaniach możemy wymiennie posługiwać się bądź natężeniem bądź średnią gęstością energii fali płaskiej.

Po określeniu potencjału wektorowego fali płaskiej powracamy do dyskusji hamiltonianu oddziaływania (22.6). Podstawiając \vec{A} według (22.7) otrzymujemy

$$H_{AF} = -\frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) e^{i\omega t} - \frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon}^* \cdot \vec{p}) e^{-i\omega t}. \quad (22.18)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$W = -\frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}), \quad (22.19)$$

możemy zapisać hamiltonian (22.18) w postaci

$$H_{AF} = \frac{1}{2} W e^{i\omega t} + \frac{1}{2} W^\dagger e^{-i\omega t}. \quad (22.20)$$

Ta postać hamiltonianu oddziaływania jest ewidentnie zgodna z zależnym od czasu hamiltonianem zaburzenia harmonicznego (21.18), które szczegółowo badaliśmy w poprzednim rozdziale. Możemy więc od razu zastosować metody rachunku zaburzeń z czasem, pozostawiając na później kwestię jego stosowności do badania oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną.

22.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I

Posługując się formułami (21.64) i (21.65) możemy od razu wypisać prawdopodobieństwa emisji i absorpcji odpowiadające przejściu atomowemu ze stanu $|\alpha\rangle$ w chwili $t = 0$ do stanu $|\beta\rangle$ w chwili późniejszej $t > 0$. Po podstawieniu operatora W według (22.20) otrzymujemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} |D_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (22.21a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} |\bar{D}_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (22.21b)$$

gdzie funkcja $f_t(x)$ jest zdefiniowana w (21.27). Wprowadziliśmy tu także oznaczenia

$$D_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) | \alpha \rangle, \quad (22.22a)$$

$$\bar{D}_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon}^* \cdot \vec{p}) | \alpha \rangle. \quad (22.22b)$$

Wyrażenia (22.21) są słuszne w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń w przybliżeniu rezonansowym. To ostatnie, ze względu na to, że rozważane częstotliwości są w zakresie optycznym, wydaje się być bardzo dobrze spełnione. Przedyskutujemy teraz grające kluczową rolę w dalszych obliczeniach wielkości $D_{\beta\alpha}$ i $\bar{D}_{\beta\alpha}$.

22.2.1 Przybliżenie dipolowe

Stany $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ są stanami atomowymi (atomu wodoropodobnego). Funkcje falowe w reprezentacji położeniowej $\langle \vec{r} | \alpha \rangle = \varphi_\alpha(\vec{r}) = \varphi_\alpha(r, \theta, \varphi)$ są znacznie różne od zera dla wartości argumentu r rzędu $\langle r \rangle \sim a_0$, a zatem w obszarze o średnicy rzędu kilku angstromów. Częstość ω fali padającej (przybliżenie rezonansowe) musi być bliska częstości atomowej $|\omega_{\alpha\beta}|$. Innymi słowy, ze względu na zachowanie energii energia kwantu promieniowania musi być bliska różnicy energii pomiędzy stanami atomowymi. Typowe częstości przejść (w okolicach widma światła widzialnego) są rzędu $|\omega_{\alpha\beta}| \approx \omega \sim 10^{14} - 10^{15}$ Hz. Częstości te odpowiadają falom o długościach λ rzędu kilku tysięcy angstromów. Wobec tego argument funkcji wykładniczej w elemencie macierzowym $\langle \beta | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | \alpha \rangle$ jest rzędu

$$|\vec{k} \cdot \vec{r}| \approx \frac{2\pi}{\lambda} \langle r \rangle \sim 2\pi \frac{1}{5000} \ll 1. \quad (22.23)$$

Wobec tego w rozwinięciu funkcji wykładniczej

$$e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 \pm i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2!}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots, \quad (22.24)$$

kolejne składniki szybko maleją i są bardzo małe w porównaniu z jedynką. Wybierając więc przybliżenie najniższego rzędu, po prostu przybliżamy funkcję wykładniczą jedynką. Zamiast wyrażeń (22.22) otrzymujemy

$$D_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | \alpha \rangle, \quad \bar{D}_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{p} | \alpha \rangle. \quad (22.25)$$

Przybliżenie prowadzące od wzorów (22.22) do powyższych, nazywamy przybliżeniem dipolowym. Jego nazwę wyjaśnia następujące rozumowanie. Rozważmy komutator

$$\begin{aligned} [\vec{r}, H_A] &= \left[\vec{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \right] = \frac{1}{2m} [\vec{e}_j x_j, p_k p_k] \\ &= \frac{\vec{e}_j}{2m} 2i\hbar\delta_{jk} p_k = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}. \end{aligned} \quad (22.26)$$

A zatem operator pędu możemy wyrazić jako

$$\vec{p} = -\frac{im}{\hbar} [\vec{r}, H_A], \quad (22.27)$$

co wykorzystujemy w wyrażeniach (22.25) otrzymując

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot (\vec{r} H_A - H_A \vec{r}) | \alpha \rangle. \quad (22.28)$$

Ponieważ $H_A |\alpha\rangle = E_\alpha^{(0)} |\alpha\rangle$ oraz $\langle \beta | H_A = E_\beta^{(0)} \langle \beta |$, więc dalej mamy

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} (E_\alpha^{(0)} - E_\beta^{(0)}) \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \alpha \rangle = -i\omega_{\beta\alpha} \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle, \quad (22.29)$$

i oczywiście całkiem analogicznie

$$\bar{D}_{\beta\alpha} = -i\omega_{\beta\alpha} \langle \beta | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{d} | \alpha \rangle, \quad (22.30)$$

gdzie standardowo oznaczyliśmy $(E_{\beta}^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)})/\hbar = \omega_{\beta\alpha}$ oraz wprowadziliśmy wielkość $\vec{d} = q\vec{r}$ zwaną operatorem elektrycznego momentu dipolowego atomu (nazwa ta pojawia się przez oczywistą analogię z określeniem momentu dipolowego pary ładunków w elementarnej fizyce klasycznej). Widzimy, że konsekwencją przybliżenia $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$, jest pojawienie się w (22.29) momentu dipolowego atomu. Uzasadnia to nazwę poczynionego przybliżenia. Wektor polaryzacji nie zależy od zmiennych atomowych, dzięki czemu możemy napisać

$$D_{\beta\alpha} = -i\omega_{\beta\alpha} \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \quad \bar{D}_{\beta\alpha} = -i\omega_{\beta\alpha} \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{d}_{\beta\alpha}. \quad (22.31)$$

Do prawdopodobieństw (22.21) podstawiamy obliczone wielkości

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} \left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (22.32a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} \left| \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (22.32b)$$

Można tak dobrać fazy funkcji falowych, aby element macierzowy atomowego momentu dipolowego był rzeczywisty. Nietrudno wówczas wykazać, że

$$\left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 = \left| \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 \quad (22.33)$$

Wobec tego mamy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (22.34a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega), \quad (22.34b)$$

gdzie $|d_{\beta\alpha}| = \left| \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2$. Podkreślimy, że uzyskane prawdopodobieństwa dotyczą oddziaływania atomu z monochromatyczną falą płaską o określonym (przez wektor falowy \vec{k}) kierunku propagacji i o określonej (przez wektor $\vec{\epsilon}$) polaryzacji.

Dalsze rozważania ograniczymy do przybliżenia dipolowego. Warto jednak pamiętać, że możliwe jest pozostawienie w rozwinięciu (22.24) wyrazów wyższych rzędów. Niezbędne obliczenia są wtedy bardziej złożone. Można jednak pokazać, że kolejny składnik szeregu prowadzi do wyrażeń, które identyfikuje się jako magnetyczny moment dipolowy i elektryczny moment kwadrupolowy atomu. Uzyskane wówczas kolejne przyczynki do prawdopodobieństw przejść interpretujemy jako związane z promieniowaniem magnetycznym dipolowym i elektrycznym kwadrupolowym. Rozumowanie takie można kontynuować użyskując (znane z elektrodynamiki) magnetyczne i elektryczne momenty multipolowe wyższych rzędów. Składniki szeregu (22.24) szybko maleją, więc prawdopodobieństwa przejść

multipolowych wyższych rzędów także szybko maleją. Z oszacowania (22.23) wynika, że przejścia magnetyczne dipolowe i elektryczne kwadrupolowe są około 10^3 – 10^4 razy mniej prawdopodobne niż rozważane tu przejście dipolowe elektryczne.

Prawdopodobieństwa (22.34) przejść $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu maticzowego $d_{\beta\alpha} = \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle$. Dyskusję tej wielkości przeprowadzimy w dalszej części wykładu.

22.2.2 Uzasadnienie zaniedbania członu $\vec{S} \cdot \vec{B}$

Konstruując hamiltonian oddziaływania korzystaliśmy z relacji (22.5), w której zaniedbaliśmy przyczynę proporcjonalną do iloczynu $\vec{S} \cdot \vec{B}$, a pozostawiliśmy jedynie składnik z $\vec{A} \cdot \vec{p}$. Oszacujmy proporcję tych wyrazów. Wartość spinu jest szacowana przez \hbar , pisząmy więc

$$\frac{|\vec{S} \cdot \vec{B}|}{|\vec{A} \cdot \vec{p}|} \approx \frac{\hbar |\vec{B}|}{|\vec{A}| |\vec{p}|}. \quad (22.35)$$

Potencjał wektorowy oszacujemy za pomocą relacji (22.10) co pozwala napisać $|\vec{A}| \approx |\vec{E}/\omega|$. Natomiast związek (22.12) daje $|\vec{B}| \approx |\vec{E}/c|$. Wobec tego mamy

$$\frac{|\vec{S} \cdot \vec{B}|}{|\vec{A} \cdot \vec{p}|} \approx \frac{\hbar \omega}{c |\vec{p}|}. \quad (22.36)$$

W tym momencie możemy się spodziewać, że jest to wyrażenie małe, bowiem $\hbar \omega$ energia fotonu z zakresu optycznego (a więc z zakresu energii nierelatywistycznych), zaś iloczyn $c |\vec{p}|$ można uznać za reletywistyczną energię kinetyczną. Idąc nieco inną drogą zauważamy, że iloraz ω/c jest proporcjonalny do odwrotności długości fali świetlnej. Zatem

$$\frac{|\vec{S} \cdot \vec{B}|}{|\vec{A} \cdot \vec{p}|} \approx \frac{\hbar}{\lambda |\vec{p}|}. \quad (22.37)$$

I wreszcie, pęd elektronu oszacujemy za pomocą zasady nieoznaczoności: $a_0 |\vec{p}| \approx \hbar$, gdzie a_0 to promień Bohra. Tym samym

$$\frac{|\vec{S} \cdot \vec{B}|}{|\vec{A} \cdot \vec{p}|} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1. \quad (22.38)$$

Otrzymana nierówność jest w pełni spójna z założeniami przybliżenia dipolowego i stanowi uzasadnienie wyrazu $\vec{S} \cdot \vec{B}$, który daje dużo mniejszy wkład niż człon $\vec{A} \cdot \vec{p}$ – jedynie pozostawiony w hamiltonianie oddziaływania (22.6).

22.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II

Wracamy do analizy prawdopodobieństw (22.34). Rozważać będziemy przypadek bliski rezonansowi, tj. taki w którym częstotliwości przejść atomowych $|\omega_{\beta\alpha}|$ są bliskie częstotliwości ω

padającego promieniowania. Jak wiemy z dyskusji w poprzednim rozdziale, w sytuacji takiej prawdopodobieństwa te, dla dostatecznie długich czasów, rosną jak t^2 . Przyczyną tej trudności jest założenie, że padająca na atom fala jest falą płaską – o ściśle określonej częstotliwości. Aby ominąć tę trudność skorzystamy najpierw z relacji (22.16), zastępując kwadrat amplitudy fali $A^2(\omega)$ przez odpowiadającą jej średnią gęstość energii, a następnie za pomocą (22.17) przez natężenie fali. W ten sposób, z (22.34) otrzymamy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (22.39a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (22.39b)$$

Zależność prawdopodobieństw od natężenia (lub od średniej gęstości energii) pola wskazuje na bliskie związki naszej teorii z omówioną poprzednio teorią Einsteina.

Idąc dalej założymy, że fala świetlna padająca na atom jest niekoherentną (niespójną) superpozycją monochromatycznych fal płaskich o częstotliwościach leżących w pewnym przedziale częstotliwości o szerokości $\Delta\omega$, ale o ustalonym kierunku propagacji (wektor $\vec{k}/|\vec{k}|$) i o ustalonej polaryzacji danej wektorem $\vec{\epsilon}$. Założenie o niespójności oznacza, że składowe fale płaskie mają przypadkowe fazy, a zatem nie zachodzi między nimi interferencja. Natężenie wiązki padającej jest więc sumą natężeń poszczególnych fal. Z tego względu możemy przyjąć, że każda ze składowych fal płaskich daje do prawdopodobieństwa przejścia przykrynek dany równaniami (22.39). Całkowite prawdopodobieństwo przejścia będzie sumą wszystkich takich przyczynków. Dlatego też napiszemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_+, \quad (22.40a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_-, \quad (22.40b)$$

gdzie J_{\pm} oznacza całki

$$J_{\pm} = \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{\beta\alpha} \pm \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{\beta\alpha} \pm \omega) \right]^2}. \quad (22.41)$$

Dla przypadku emisji ("przejście w dół") mamy $\omega_{\beta\alpha} < 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} + \omega = \omega - |\omega_{\beta\alpha}|$. Analogicznie dla absorpcji ("przejście w góre") $\omega_{\beta\alpha} > 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} - \omega = -(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Kwadraty w (22.41) sprawiają, że znak z przodu nie ma znaczenia i obie całki redukują się do jednej

$$J_{\pm} = J = \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) \right]^2}. \quad (22.42)$$

Drugi czynnik w funkcji podcałkowej jest bardzo ostro wypikowany w małym otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$. Jeżeli przedział częstotliwości $\Delta\omega$ nie zawiera $|\omega_{\beta\alpha}|$, to całka jest praktycznie równa

zeru i tym samym przejścia w gruncie rzeczy nie zachodzą. A więc przyjmijmy, że $|\omega_{\beta\alpha}|$ "siedzi" w przedziale $\Delta\omega$, który jest na tyle szeroki, że w całości pokrywa pik funkcji $f_t(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Jeśli czynnik $I(\omega)/\omega^2$ jest wolnozmienny w otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (co dla dostatecznie długich czasów jest założeniem uzasadnionym), to możemy go przybliżyć jego wartością w centrum piku i napisać

$$J = \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) \right]^2}. \quad (22.43)$$

Przedział $\Delta\omega$ pokrywa cały pik, więc nie popełnimy dużego błędu rozciągając granice całkowania na całą oś (funkcja f_t jest praktycznie równa zeru poza swoim pikiem centralnym). Tym samym we wzorze (22.43) pojawi się całka (21.36) i dostajemy

$$J \approx \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \cdot 2\pi t. \quad (22.44)$$

Całki występujące w (22.40) są sobie równe. Wobec tego oba prawdopodobieństwa są równe i po wstawieniu (22.44) do wzorów (22.40) dostajemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 I(|\omega_{\beta\alpha}|) \cdot t. \quad (22.45)$$

Podkreślimy, że choć oba prawdopodobieństwa są liczbowo równe, to jednak ich sens fizyczny jest istotnie różny (bowiem w procesach emisji i absorpcji inne są stany początkowe i końcowe).

Biorąc pochodną względem czasu obliczamy prawdopodobieństwa emisji i absorpcji na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(\beta | \alpha) = p_{abs}^{(1)}(\beta | \alpha) = \frac{\pi |d_{\beta\alpha}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} I(|\omega_{\beta\alpha}|) = \frac{\pi |d_{\beta\alpha}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \bar{w}(|\omega_{\beta\alpha}|). \quad (22.46)$$

Oba prawdopodobieństwa są proporcjonalne do natężenia padającego na atom promieniowania lub, poprzez relację $I = c\bar{w}(\omega)$, do średniej gęstości energii. Znikają więc pod nieobecność pola. Do ich dalszej dyskusji powróćmy pod koniec niniejszego rozdziału.

Zwróćmy raz jeszcze uwagę, że relacje (22.46) obowiązują dla promieniowania o zadanym kierunku propagacji $\vec{k}/|\vec{k}|$ i o określonej polaryzacji $\vec{\epsilon}$. Mimo, że model padającego (klasycznego) promieniowania jest nieco uproszczony, uzyskane rezultaty są pozytyczne do interpretacji doświadczeń. Bardziej wyrafinowana teoria prowadzi (przy zastosowaniu tych samych przybliżeń) do praktycznie tych samych rezultatów.

22.4 Reguły wyboru

Obliczone prawdopodobieństwa przejść $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu macierzowego operatora atomowego elektrycznego momentu dipolowego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle. \quad (22.47)$$

Jeśli dla pewnego przejścia atomowego $d_{\beta\alpha} = 0$, to mówimy, że przejście to jest dipolowo zabronione. Przejście takie może jednak zajść (choć ze znacznie mniejszym prawdopodobieństwem) jako przejście wyższego rzędu, a więc jako magnetyczne dipolowe i/lub kwadrupolowe elektryczne lub jeszcze wyższe (w sensie rozwinięcia multipolowego).

Skoncentrujemy się teraz na dyskusji przejść dipolowych. Przyjmijmy, że badanym atomem jest atom wodoropodobny, a więc jego funkcje falowe w reprezentacji położeniowej to: $\langle \vec{r} | \alpha \rangle = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle$ są nam dobrze znane. Badanie elementu $d_{\beta\alpha}$ pozwoli nam określić jakie przejścia są dipolowo dozwolone. Rozważymy dwa przypadki polaryzacji fali padającej: liniową i kołową.

22.4.1 Polaryzacja liniowa

Niech fala rozprzestrzenia się wzdłuż osi x , zaś wektor polaryzacji niech będzie skierowany wzdłuż osi z , zatem $\vec{\epsilon} = \vec{e}_3 = (0, 0, 1)$. Ponieważ $\vec{d} = q\vec{r} = q(x, y, z)$ więc

$$d_{\beta\alpha} = \vec{e}_3 \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = q \langle \beta | z | \alpha \rangle \quad (22.48)$$

Przechodząc do współrzędnych sferycznych mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M, s = \frac{1}{2}, m_s | r \cos \theta | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m'_s \rangle. \quad (22.49)$$

Element ten jest oczywiście diagonalny w spinowych liczbach kwantowych. Możemy je więc pominąć. Dlatego też napiszemy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M | r \cos \theta | n, l, m_l \rangle. \quad (22.50)$$

Biorąc znane nam funkcje falowe otrzymujemy

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\vec{r} R_{NL}^*(r) Y_{LM}^*(\theta, \varphi) (r \cos \theta) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (22.51)$$

Całka ta faktoryzuje się

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi) \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r) \quad (22.52)$$

Całkę kątową obliczamy za pomocą relacji rekurencyjnej (14.59), w której oznaczamy

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}, \quad (22.53)$$

i w rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) (A_{l+1,m} Y_{l+1,m}(\theta, \varphi) + A_{l,m} Y_{l-1,m}(\theta, \varphi)) \\ &= A_{l+1,m} \delta_{L,l+1} \delta_{M,m} + A_{l,m} \delta_{L,l-1} \delta_{M,m}, \end{aligned} \quad (22.54)$$

co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Podstawiając (22.54) do obliczanego elementu macierzowego (22.52), mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \delta_{M,m} (A_{l+1,m} \delta_{L,l+1} + A_{l,m} \delta_{L,l-1}) \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r). \quad (22.55)$$

Widzimy więc, że warunkiem koniecznym na to, aby $d_{\beta\alpha} \neq 0$ (a więc, aby przejście było dipolowo dozwolone) jest

$$\Delta m = M - m = 0, \quad \Delta l = L - l = \pm 1, \quad (22.56)$$

bowiem całka radialna na ogólnie nie znika, choć jej wyliczenie bywa dość trudne. Warunki te nazywamy regułami wyboru dla przejścia $|N, L, M\rangle \leftrightarrow |n, l, m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji liniowej.

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla światła spolaryzowanego wzdłuż osi x lub y . Przejdziemy jednak do badania polaryzacji kołowej.

22.4.2 Polaryzacja kołowa

Dla polaryzacji kołowej wektor polaryzacji definiujemy jako

$$\vec{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, \pm i, 0). \quad (22.57)$$

Wobec tego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | (x \pm iy) | \alpha \rangle. \quad (22.58)$$

Posługując się ponownie współrzędnymi sferycznymi otrzymujemy

$$\begin{aligned} d_{\beta\alpha} &= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\cos \varphi \pm i \sin \varphi) \sin \theta | \alpha \rangle \\ &= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r e^{\pm i\varphi} \sin \theta | \alpha \rangle \\ &= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\pm 1) \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) | \alpha \rangle \\ &= \pm q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \beta | r Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (22.59)$$

gdzie, przechodząc do drugiej linii, skorzystaliśmy z definicji (14.57a). Postępując dalej analogicznie jak w przypadku polaryzacji liniowej, dostajemy

$$\begin{aligned} d_{\beta\alpha} &= \mp q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &\quad \times \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r). \end{aligned} \quad (22.60)$$

Dalsze rachunki są w tutaj nieco bardziej złożone, jednak ich ogólne aspekty pozostają podobne. Przede wszystkim zauważmy, że w harmonikach sferycznych występuje czynnik

$e^{im\varphi}$. A zatem funkcja podcałkowa w (22.60) zawiera czynnik $e^{i(-M\pm 1+m)\varphi}$. Całka po kącie φ z tego czynnika nie znika jedynie wtedy, gdy $M = m \pm 1$. Warunki dla orbitalnych liczb kwantowych L i l uzyskujemy podobnie jak dla polaryzacji liniowej. Wobec tego stwierdzamy, że warunkiem koniecznym na to, aby $d_{\beta\alpha} \neq 0$ jest teraz

$$\Delta m = M - m = \pm 1, \quad \Delta l = L - l = \pm 1, \quad (22.61)$$

co stanowi reguły wyboru dla przejść $|N, L, M\rangle \leftrightarrow |n, l, m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji kołowej.

22.4.3 Uwagi dodatkowe

Jeżeli w atomie występuje oddziaływanie spin-orbita wówczas rozważana powyżej baza jest niedobra. Trzeba się posługiwać tzw. bazą sprzężoną $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$. Badanie elementu macierzowego $d_{\beta\alpha}$ trzeba prowadzić w bazie sprzężonej. Ponieważ $j = l \pm \frac{1}{2}$, więc w tym wypadku dla przejść $|N, L, s = \frac{1}{2}, J, M_J\rangle \leftrightarrow |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$ reguły wyboru przyjmują postać

$$\Delta j = J - j = 0, \pm 1, \quad (22.62a)$$

$$\Delta l = L - l = \pm 1, \quad (22.62b)$$

$$\Delta m = M - m = 0, \pm 1, \quad (22.62c)$$

Warto przy tym zwrócić uwagę, że przejście $\Delta j = 0$ nie jest dipolowo zabronione bowiem l może się zmienić.

Wyprowadzone tutaj reguły wyboru można uogólnić na przypadek atomów wielo-elektronowych, co jednak wybiega poza zakres treści niniejszego wykładu. Należy także powiedzieć, że jeśli zarówno stan początkowy atomu jak i stan końcowy są scharakteryzowane liczbą $j = 0$ (to jest $J = j = 0$) to przejście takie jest zabronione we wszystkich rzędach multipolowych.

22.5 Stosowalność rachunku zaburzeń

W rozdziale 21 stwierdziliśmy, że "małość" zaburzenia stanowi kryterium stosowalności rachunku zaburzeń. Sprawdza się to do warunku (21.62), to jest do (po odpowiedniej zmianie notacji)

$$|\langle \beta | W | \alpha \rangle| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|, \quad (22.63)$$

gdzie rolę W pełni operator (22.19). Według wprowadzonej notacji (22.22), warunek (22.63) zapisujemy jako

$$|A(\omega)D_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (22.64)$$

Posługujemy się tu przybliżeniem dipolowym, więc wykorzystując (22.31) i dalsze relacje wynikłe w trakcie dyskusji, dostaniemy

$$|A(\omega) \omega_{\beta\alpha} d_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (22.65)$$

Stosujemy też przybliżenie rezonansowe, zatem $\omega \approx |\omega_{\beta\alpha}|$. Dlatego też możemy napisać ciąg przybliżonych równości

$$A(\omega) |\omega_{\beta\alpha}| \approx A(\omega) \omega \approx |\vec{E}|, \quad (22.66)$$

wynikających ze wzoru (22.10) wiążącego natężenie pola elektrycznego z amplitudą fali $A(\omega)$. Dzięki temu sprowadzamy (22.65) do

$$|\vec{E}| |d_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (22.67)$$

Moment dipolowy atomu możemy dobrze oszacować iloczynem qa_0 , bowiem promień Bohra a_0 (16.32) określa typowe rozmiary atomu, a zatem

$$qa_0 |\vec{E}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (22.68)$$

Częstość przejść atomowych oszacujemy za pomocą energii jonizacji atomu wodoru (patrz (16.34)), wynosi ona 13.6 eV, zaś energie typowych przejść optycznych są rzędu kilku eV). W ten sposób mamy

$$qa_0 |\vec{E}| \ll E_I = \frac{\beta}{2a_0}, \quad \text{gdzie} \quad E_I = \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (22.69)$$

zaś oczywiście $\beta = e^2/(4\pi\epsilon_0)$. W końcu sprowadza się do tego warunku

$$|\vec{E}| \ll \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \quad (22.70)$$

nałożonego na amplitudę natężenia pola elektrycznego fali oddziałującej z atomem.

Uzyskany warunek stosowności rachunku zaburzeń ma elegancką i przejrzystą interpretację fizyczną. Typowy promień atomu w stanie podstawowym jest rzędu a_0 . Prawa strona warunku (22.70) jest oszacowaniem natężenia pola elektrycznego protonu w odległości porównywalnej z rozmiarami atomu. Szacując liczbowo otrzymamy

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \approx 9 \cdot 10^9 \cdot \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{(0.5 \cdot 10^{-10})^2} \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right) \approx 6 \cdot 10^{11} \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right). \quad (22.71)$$

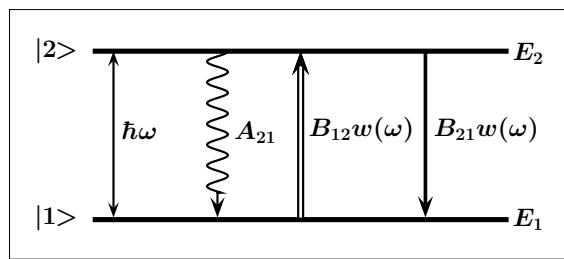
Stwierdzamy więc, że warunkiem stosowności rachunku zaburzeń jest żądanie, aby pole elektryczne fali oddziałującej z atomem było znacznie słabsze niż natężenie pola coulombowskiego wewnętrz atomu. Innymi słowy, zewnętrzne pole nie może "rozbijać" struktury atomu. Warunek ten jest doskonale spełniony w bardzo wielu praktycznych sytuacjach doświadczalnych, czyli rachunek zaburzeń jest stosowny w szerokim zakresie natężeń pól zewnętrznych. Warunek (22.70) bywa nie spełniony dopiero w polu fali generowanej przez laser dużej mocy. Wtedy potrzebne są inne, nieperturbacyjne metody opisu teoretycznego. Zagadnienia takie wchodzą w zakres optyki kwantowej, czyli wybiegają poza tematykę niniejszych wykładów.

22.6 Współczynniki A i B Einsteina

22.6.1 Wprowadzenie

Koncepcja współczynników A i B Einsteina pochodzi z jego pracy dotyczącej wyprowadzenia i uzasadnienia rozkładu Plancka⁴. Einstein rozważał promieniowanie ciała doskonale czarnego – promieniowanie elektromagnetyczne w równowadze termodynamicznej (w temperaturze T) z atomami wnęki. Liczba fotonów pola zmienia się ze względu na ich oddziaływanie z atomami wnęki. Fotony są ciągle emitowane i absorbowane. Można jednak oczekiwąć, że w równowadze termodynamicznej liczby fotonów w poszczególnych modach pola są stałe. Aby zbadać te zjawiska Einstein zaproponował następujący model.

Rozważamy promieniowanie o częstotliwości ω oddziałujące rezonansowo z atomami wnęki⁵. Schemat z rysunku 22.1 przedstawia trzy typy procesów.



Rys. 22.1: Procesy zachodzące w atomie.

- Atom znajdujący się w stanie górnym (tj. wzbudzonym) $|2\rangle$ po upływie pewnego czasu spontanicznie (samoistnie) przechodzi do stanie dolnego (podstawowego) $|1\rangle$ emitując przy tym foton o częstotliwości spełniającej zasadę zachowania energii $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Efekt ten jest niezależny od tego, czy pole jest obecne czy też nie. Prawdopodobieństwo zajścia emisji spontanicznej w ciągu jednostki czasu oznaczymy przez A_{21} .
- Rozważmy teraz atom w stanie podstawowym. Przy braku pola wzbudzenie atomu nie jest możliwe, bowiem łamałoby to zasadę zachowania energii. W obecności pola proces taki może zajść: foton o energii jak powyżej może zostać zaabsorbowany. Przyjmiemy, że prawdopodobieństwo procesu absorpcji (na jednostkę czasu) jest proporcjonalne do $w(\omega)$, tj. do gęstości energii pola. Oznaczymy je przez $B_{12}w(\omega)$.
- Oba powyższe zjawiska są intuicyjnie oczywiste. Nie jest jednak oczywiste, że obecność pola "przyspiesza" przejścia $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, czyli proces emisji. Einstein zaproponował, że zjawisko takie, zwane emisją wymuszoną zachodzi z prawdopodobieństwem $B_{21}w(\omega)$ na jednostkę czasu. Warto pamiętać, że emisja wymuszona jest odpowiedzialna za akcję laserową, tym samym ma fundamentalne znaczenie praktyczne, a nie tylko teoretyczne.

⁴O rozkładzie Plancka nie będziemy tu mówić i odsyłamy Czytelnika do literatury

⁵Zakładamy, że $\hbar\omega = E_2 - E_1$ jest energią fotonów absorbowanych i emitowanych przez atomy. Patrz rys. (22.1)

Trzy współczynniki Einsteina: A_{21} , B_{12} i B_{21} – emisji spontanicznej, absorpcji i emisji wymuszonej – są określone w sposób niezależny od gęstości energii pola elektromagnetycznego. Zależą one natomiast od struktury atomów oddziałujących z polem. Einstein nie podał sposobów ich obliczania, bowiem do tego potrzebna jest mechanika kwantowa. Związek współczynników Einsteina z naszymi obliczeniami omówimy dalej.

Trzy omówione procesy sprawiają, że liczby atomów w stanie wzbudzonym i podstawowym mogą się zmieniać. Niech N oznacza całkowitą liczbę atomów wnęki, N_1 średnią liczbę atomów w stanie podstawowym, a N_2 w stanie wzbudzonym. Oczywiście zachodzi warunek: $N_1 + N_2 = N$, więc zmiany liczb atomów muszą spełniać relację

$$\frac{dN_1}{dt} = - \frac{dN_2}{dt}. \quad (22.72)$$

Rozważmy zmiany liczby N_1 . Może ona rosnąć ze względu na procesy emisji $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, zaś maleje ze względu na absorpcję. Wobec tego piszemy następujące równanie wynikające z prostego bilansu przejść

$$\frac{dN_1}{dt} = - N_1 B_{12} w(\omega) + N_2 [A_{21} + B_{21} w(\omega)]. \quad (22.73)$$

Ilość procesów absorpcji jest tym większa, im więcej jest atomów w stanie podstawowym. Stąd pierwszy składnik w (22.73) jest proporcjonalny do N_1 . Analogicznie, procesy emisji są tym częstsze im więcej jest atomów w stanie wzbudzonym, dlatego też drugi człon jest proporcjonalny do N_2 . Współczynniki proporcjonalności w obu składnikach wynikają z przyjętych prawdopodobieństw odpowiednich przejść.

Równania kinetyczne (22.72) i (22.73) można całkować przy różnych warunkach początkowych. Nie będziemy tutaj tego robić, lecz skupimy się na dyskusji wspomnianego już stanu równowagi termodynamicznej. Poszczególne atomy absorbują i emittują fotony (a więc zmieniają swój stan $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, jednak ogólne liczby atomów w obu stanach: N_1 i N_2 nie ulegają zmianom. Na tym właśnie polega równowaga termodynamiczna. Wobec tego, w równowadze

$$\frac{dN_1}{dt} = - \frac{dN_2}{dt} = 0, \quad (22.74)$$

i równanie (22.73) redukuje się do

$$N_2 [A_{21} + B_{21} w_T(\omega)] = N_1 B_{12} w_T(\omega), \quad (22.75)$$

gdzie podstawiliśmy $w(\omega) = w_T(\omega)$ – gęstość energii pola odpowiadającą równowadze termodynamicznej w temperaturze T . W tej sytuacji stosunek N_1/N_2 (zgodnie z zasadami fizyki statystycznej) powinien być określony przez stosunek odpowiednich czynników boltzmannowskich, tj.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (22.76)$$

Wykorzystując dalej powyższy związek we wzorze (22.75) dostajemy

$$w_T(\omega) = \frac{A_{21}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) B_{12} - B_{21}} = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (22.77)$$

Otrzymaliśmy więc wyrażenie dla gęstości energii pola promieniowania znajdującego się w równowadze termodynamicznej z otoczeniem (z atomami wnęki)⁶. Zestawiając uzyskany wynik ze znanym skądinąd rozkładem Plancka

$$w_T(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (22.78)$$

stwierdzamy, że muszą zachodzić następujące relacje

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}, \quad \text{oraz} \quad \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1. \quad (22.79)$$

Trzy współczynniki Einsteina są więc wzajemnie powiązane. Znajomość jednego z nich pozwala obliczyć dwa pozostałe. Podkreślimy także, że kluczową rolę, przy zestawieniu formuł (22.78) i (22.77) odgrywa współczynnik B_{21} – emisji wymuszonej. Gdybyśmy nie uwzględnili emisji wymuszonej to uzyskanie zgodności wzoru Plancka (22.78) z rezultatem Einsteina (22.77) nie byłoby w ogóle możliwe.

Na zakończenie niniejszych rozważań oszacujemy stosunek prawdopodobieństw (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej do wymuszonej. Na mocy (22.77) mamy

$$\frac{A_{21}}{B_{21} w_T(\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1. \quad (22.80)$$

Założymy, że $T = 300$ K (temperatura pokojowa). Wykładnik $\hbar\omega/k_B T$ jest bliski jedności dla częstotliwości równej około $6 * 10^{12}$ Hz, co odpowiada fali o długości około 50 μm (a więc dość dalekiej podczerwieni). Na tej podstawie, ze wzoru (22.80) wnioskujemy, że

- w zakresie radiowym i mikrofalowym (gdy $\lambda \gg 50 \mu\text{m}$, zaś $\omega \ll 10^{12} \text{ Hz}$) mamy $\hbar\omega \ll k_B T$, zatem

$$A_{21} \ll B_{21} w_T(\omega), \quad (22.81)$$

czyli dominują procesy wymuszone.

- W zakresie bliskiej podczerwieni, w pasmie widzialnym i w ultrafiolecie mamy $\lambda \ll 50 \mu\text{m}$, zaś $\omega \gg 10^{12} \text{ Hz}$). Wówczas $\hbar\omega \gg k_B T$. Na mocy relacji (22.80) mamy

$$A_{21} \gg B_{21} w_T(\omega), \quad (22.82)$$

co oznacza, że dominują wtedy procesy spontaniczne.

Podkreślić należy, że uzyskane wyżej wnioski dotyczą równowagi termodynamicznej pomiędzy polem promieniowania a atomami tworzącymi otoczenie. Jeżeli atomy oddziałują z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi, sytuacja może ulec zmianie. Przy analizie innych sytuacji fizycznych należy więc zachować sporą dозę ostrożności.

⁶Zaniedbaliśmy tu kwestię związkę z ewentualną degeneracją poziomów $|1\rangle$, $|2\rangle$

22.6.2 Wyniki kwantowo-mechaniczne

W naszych rozważaniach otrzymaliśmy prawdopodobieństwa (na jednostkę czasu) absorpcji i emisji w postaci

$$p_{abs}^{(1)}(\beta|\alpha) = p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha) = \frac{\pi |d_{\beta\alpha}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \bar{w}(|\omega_{\beta\alpha}|). \quad (22.83)$$

Zostały one wyprowadzone zostały dla przejść atomowych $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ wymuszanych polem fali płaskiej o ustalonym kierunku propagacji i o pewnej polaryzacji. Oba prawdopodobieństwa są proporcjonalne do gęstości energii fali. Naturalne jest więc określenie współczynnika $B = B_{12} = B_{21}$ Einsteina

$$\frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 \longrightarrow B, \quad (22.84)$$

dla pola omawianego typu (określone $\vec{k}/|\vec{k}|$ i $\vec{\epsilon}$ – spolaryzowana fala płaska). Współczynniki B dla pól o innej konfiguracji mogą być nieco inne.

22.6.3 Uśrednienie po orientacjach dipola atomowego

W wielu doświadczeniach spektroskopowych, atomy oddziałujące z polem promieniowania znajdują się w fazie gazowej. W tej sytuacji orientacja dipoli atomowych w stosunku do wektora polaryzacji jest najzupełniejsza losowa. A więc w $d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha}$ oba składniki iloczynu skalarnego są całkiem niezależne. Kąt ϑ między nimi jest dowolny. Możemy więc najpierw obliczyć element macierzowy $\vec{d}_{\beta\alpha}$, a potem uśrednić iloczyn skalarny po wszystkich możliwych kątach, czyli po całym kącie bryłowym. Wybierając oś z wzdłuż $\vec{\epsilon}$, dostajemy

$$\begin{aligned} \overline{|d_{\beta\alpha}|^2} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \left| \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 \cos^2 \vartheta \\ &= \frac{1}{2} \left| \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 \int_{-1}^1 dx x^2 = \frac{1}{3} \left| \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2 \end{aligned} \quad (22.85)$$

bowiem wektor polaryzacji jest jednostkowy. Współczynnik B dany w (22.84), po uśrednieniu przyjmuje wartość

$$B = \frac{\pi \left| \vec{d}_{\beta\alpha} \right|^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2}. \quad (22.86)$$

Taka właśnie postać współczynnika B Einsteina jest najczęściej spotykana w literaturze. Uzyskaliśmy ją badając procesy zachodzące pod wpływem fali płaskiej o określonej polaryzacji. Uzyskany rezultat można dostać na gruncie elektrodynamiki kwantowej, która pozwala także badać procesy absorpcji i emisji zachodzące w bardziej złożonych polach elektromagnetycznych.

22.6.4 Współczynnik A emisji spontanicznej

Półklasyczna teoria oddziaływania atomu z polem elektromagnetycznym nie pozwala obliczyć współczynnika A dającego prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej. W ramach teorii Einsteina uzyskaliśmy jednak związek (22.79) pomiędzy współczynnikami A i B . Biorąc B w postaci ogólniejszej, tj. według (22.86) piszemy

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B = \frac{\omega^3 |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar}. \quad (22.87)$$

gdzie $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (ze względu na rezonans pomiędzy częstotliwością atomową, a częstotliwością fali padającej). Sens fizyczny współczynnika A wynika oczywiście z teorii Einsteina, a nie z naszego – półklasycznego – wyprowadzenia.

Po przeprowadzeniu kwantowania pola elektromagnetycznego (a więc na gruncie elektrodynamiki kwantowej) możemy obliczyć prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) tego, że atom wzbudzony wyemitemuje foton w dowolnym kierunku i o dowolnej polaryzacji. Co jest zdumiewające to to, że uzyskamy wtedy dokładnie wynik (22.87). Pokazuje to jak nadzwyczajna intuicja fizyczna obdarzony był Einstein.

22.6.5 Czas życia wzbudzonego stanu atomowego

Na zakończenie naszych rozważań przypomnijmy, iż z doświadczenia wiadomo, że atom przygotowany w pewnym stanie wzbudzonym $|e\rangle$ (ang. excited) przebywa w tym stanie średnio przez pewien czas τ_A . Następnie emitem spontanicznie foton i przechodzi do stanu $|g\rangle$ o niższej energii. Energia wypromienowanego fotonu wynosi $\hbar\omega \approx E_e^{(0)} - E_g^{(0)}$. Piszemy tu znak przybliżonej równości bowiem zasada nieoznaczoności mówi, że energia elektronu znajdującego się w stanie $|e\rangle$ przez czas τ_A jest określona z dokładnością ΔE taką, że

$$\Delta E \cdot \tau_A \sim \hbar. \quad (22.88)$$

Oczywiście wyemitowany foton ma energię określoną także z dokładnością do ΔE . Współczynnik A emisji spontanicznej jest przyjmowany jako miara czasu τ_A

$$\tau_A = \frac{1}{A}. \quad (22.89)$$

Wówczas $\Delta E \sim A\hbar$ jest miarą nieokreśloności energii atomu w stanie wzbudzonym, a także nieokreślonością energii fotonu. Innymi słowy mówimy, że $A\hbar$ jest szerokością atomowego poziomu wzbudzonego, natomiast $\tau_A = 1/A$ nazywamy jego czasem życia.

Część II

UZUPEŁNIENIA i ĆWICZENIA

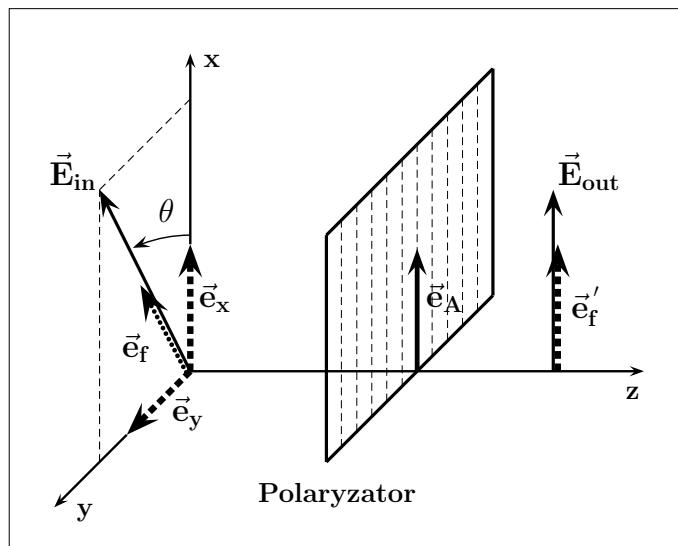
Rozdział 23

Cząstki i fale

23.1 Doświadczenia z polaryzacją fotonu

23.1.1 Przypomnienie

W pierwszym rozdziale skryptu (rozdz. 1) omawialiśmy korpuskularną interpretację doświadczenia z polaryzacją fotonu. Wracamy do tego zagadnienia nieco zmieniając notację, co ilustruje poniższy rysunek. Przypominamy, że sytuacja doświadczalna jest następują-



Rys. 23.1: Schemat doświadczenia polaryzacyjnego.

ca: z lewej strony (wzdłuż osi z) na polaryzator padają pojedyncze fotony o polaryzacji liniowej

$$\vec{e}_f = \vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta, \quad (23.1)$$

przy czym kąt θ jaki tworzy wektor polaryzacji fotonu z osią x może być dowolny. Jest to parametr doświadczenia, który możemy kontrolować. Innymi słowy, sterując kątem θ możemy przygotować fotony o dowolnej polaryzacji danej w (23.1). Fotony te padają na

polaryzator o kierunku przepuszczania $\vec{e}_A = \vec{e}_x$. Na podstawie dyskusji z rozdziału (1) wiemy (patrz (1.17)), że

- prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez polaryzator wynosi

$$P_A = |\vec{e}_f \cdot \vec{e}_A|^2 = |(\vec{e}_x \cos \theta + \vec{e}_y \sin \theta) \cdot \vec{e}_x|^2 = \cos^2 \theta. \quad (23.2)$$

W zasadzie znak modułu jest tu niepotrzebny. Pozostawimy go, bowiem niczego on tu nie zmienia, a może być przydatny w innych sytuacjach.

- po przejściu fotonu przez polaryzator następuje redukcja stanu jego polaryzacji: staje się ona zgodna z kierunkiem \vec{e}_A – kierunkiem polaryzatora

$$\vec{e}_f \xrightarrow{\text{przejście}} \vec{e}'_f = \vec{e}_A. \quad (23.3)$$

W naszym przypadku mamy $\vec{e}'_f = \vec{e}_x$, tak bowiem ustawiony jest polaryzator.

Jeżeli na drodze fotonu (o polaryzacji \vec{e}'_f), który przeszedł przez pierwszy polaryzator (A), umieścimy drugi polaryzator (B) o kierunku przepuszczalności $\vec{e}_B = \vec{e}_y$, to prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez ten drugi polaryzator wynosi (analogicznie do (23.2))

$$P_B = |\vec{e}'_f \cdot \vec{e}_B|^2 = |\vec{e}_x \cdot \vec{e}_y|^2 = 0. \quad (23.4)$$

Foton nie przejdzie przez polaryzator B . Doświadczenie to możemy podsumować stwierdzając, że dwa wzajemnie prostopadłe polaryzatory są nieprzezroczyste dla fotonu o dowolnej polaryzacji. Wniosek ten jest intuicyjnie oczywisty, co prosto uzasadniliśmy.

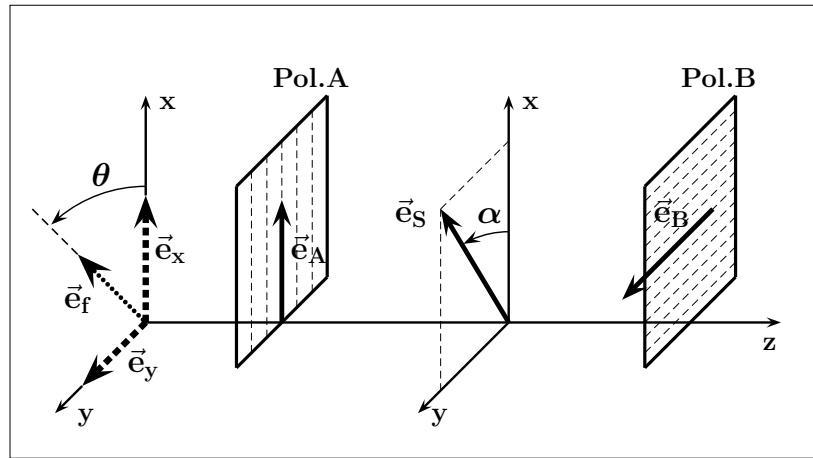
23.1.2 Trzy polaryzatory

Rozważymy teraz nieco bardziej złożoną sytuację eksperymentalną. Jak poprzednio foton padający (wzdłuż osi z) ma dowolną polaryzację daną relacją (23.1). Na jego drodze umieszczono trzy polaryzatory. Dwa z nich (A i B) są ustalone tak jak uprzednio, tzn. $\vec{e}_A = \vec{e}_x$ oraz $\vec{e}_B = \vec{e}_y$. Cała różnica polega na tym, że pomiędzy tamte dwiema, wstawiono dodatkowo trzeci polaryzator o kierunku przepuszczania

$$\vec{e}_S = \vec{e}_x \cos \alpha + \vec{e}_y \sin \alpha, \quad (23.5)$$

gdzie α jest pewnym ustalonym kątem (którym możemy manipulować). Szukamy teraz odpowiedzi na pytanie: czy foton padający o polaryzacji \vec{e}_f danej w (23.1) przejdzie przez układ złożony z trzech polaryzatorów?

Wydawać by się mogło, że polaryzatory A i B zapewniają pochłonięcie fotonu, więc dodatkowe "utrudnienie" w postaci trzeciego – środkowego polaryzatora powinno "tym bardziej" uniemożliwić przejście fotonu. Intuicja podpowiada więc, że odpowiedzią na postawione pytanie powinno być: *nie, nie przejdzie*.



Rys. 23.2: Doświadczeni polaryzacyjne z trzema polaryzatorami.

Trzeba jednak konsekwentnie przeanalizować problem, aby się upewnić, czy przypadek intuicja nas nie zawodzi. Foton na swej drodze natrafia kolejno na trzy polaryzatory, przez które przechodzi z określonym prawdopodobieństwem. Jeśli przejdzie, to następuje redukcja stanu jego polaryzacji. Zbadajmy zatem kolejne etapy zjawiska.

1. Foton o polaryzacji \vec{e}_f (patrz (23.1)) przechodzi przez polaryzator A z prawdopodobieństwem $P_A = \cos^2 \theta$. Po przejściu, jego polaryzacja ulega redukcji i opisana jest wektorem $\vec{e}'_f = \vec{e}_A = \vec{e}_x$.
2. Na polaryzator S (środkowy) pada więc foton o polaryzacji $\vec{e}'_f = \vec{e}_x$. Prawdopodobieństwo przejścia przez polaryzator wynosi

$$P_S = |\vec{e}'_f \cdot \vec{e}_S|^2 = |\vec{e}_x \cdot (\vec{e}_x \cos \alpha + \vec{e}_y \sin \alpha)|^2 = \cos^2 \alpha. \quad (23.6)$$

Przejście fotonu przez polaryzator S jest więc możliwe. Po przejściu, ponownie następuje redukcja stanu polaryzacji. Foton, który przeszedł przez polaryzator S ma polaryzację daną wektorem

$$\vec{e}''_f = \vec{e}_S = \vec{e}_x \cos \alpha + \vec{e}_y \sin \alpha. \quad (23.7)$$

3. Foton, który przeszedł przez polaryzator S ma polaryzację \vec{e}''_f i pada na polaryzator B . Tym razem prawdopodobieństwo przejścia wynosi

$$P_B = |\vec{e}''_f \cdot \vec{e}_B|^2 = |(\vec{e}_x \cos \alpha + \vec{e}_y \sin \alpha) \cdot \vec{e}_y|^2 = \sin^2 \alpha, \quad (23.8)$$

a jego polaryzację (po redukcji) określa wektor

$$\vec{e}'''_f = \vec{e}_B = \vec{e}_y. \quad (23.9)$$

A więc po przejściu przez trzy polaryzatory foton przechodzący ma polaryzację zgodną z kierunkiem \vec{e}_y . Ponadto, przejście fotonu przez jeden z polaryzatorów jest zdarzeniem

niezależnym od przejścia przez pozostałe dwa. Dlatego też stwierdzamy, że całkowite prawdopodobieństwo przejścia fotonu przez trzy polaryzatory dane jest jako iloczyn trzech prawdopodobieństw

$$P_{\text{przejścia}} = P_A P_S P_B = \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha. \quad (23.10)$$

Prawdopodobieństwo to znika, gdy $\alpha = 0^\circ$ (polaryzatory A i S są ustawione w tym samym kierunku) lub gdy $\alpha = 90^\circ$ (współliniowe są polaryzatory S i B), Nietrudno też zauważyć, że $P_{\text{przejścia}}$ jest (dla danego kąta θ) maksymalne, jeśli $\alpha = 45^\circ$, a więc gdy polaryzator S jest ustawiony "w pół drogi" pomiędzy A i B .

Wniosek : Kwantowo-mechaniczna analiza zjawiska polaryzacji wskazuje, że czysto intuicyjny wniosek jest BŁĘDNY. Ustawienie "dodatkowej" przeszkody sprawia, że uprzednio nieprzezroczysty układ polaryzatorów A i B , po ustawieniu polaryzatora S stał się częściowo przepuszczalny. Warunkiem częściowej przezroczystości jest ustawienie środkowego polaryzatora w sposób niewspółliniowy ani z A ani z B tj. tak, aby $\alpha \neq 0^\circ$ oraz $\alpha \neq 90^\circ$.

* * * * *

Rozdział 24

Funkcje falowe i równanie Schrödingera

W rozdziale 2 wprowadziliśmy zasadnicze postulaty mechaniki kwantowej. Zrobiliśmy to w sposób nieco powierzchowny i intuicyjny. Niektóre aspekty tych rozważań pogłębimy i rozbudujemy. Podamy także całą serię prostych przykładów, które będąc tylko modelami matematycznymi pozwolą nam jednak zrozumieć zasadnicze cechy teorii kwantowej.

Uwagę skupimy na następujących zagadnieniach.

1. Równanie Schrödingera jest postulatem mechaniki kwantowej. W rozdziale 2 przeprowadziliśmy jego proste uzasadnienie. Tutaj je nieco rozszerzymy. Jest to o tyle pożyteczne, że pozwala zrozumieć pewne dalsze własności tego równania, a także określić zakres jego stosowności.
2. Uzupełnimy i dalej przedyskutujemy koncepcje stanów związanych i rozproszeniowych.
3. Równanie Schrödingera jest nierelatywistyczne. Pokażemy możliwość uogólnienia, co doprowadzi nas do równania Kleina-Gordona. Rysując taką możliwość pozostawimy ją jednak. Co innego jest celem niniejszego wykładu.

Jednowymiarowe równanie Schrödingera jest oczywiście pewnym modelem (rzeczywiście, w której żyjemy jest trójwymiarowa). Jednakże badanie 1-wymiarowego równania Schrödingera pozwala zrozumieć własności jego rozwiązań, które przenoszą się na rozwiązania zagadnienia trójwymiarowego. W prostych modelach otrzymujemy informacje pozwalające zrozumieć zasadnicze cechy podejścia kwantowo-mechanicznego – istotnie różne od przewidywań fizyki klasycznej. Posługując się uproszczonym 1-wymiarowym modelem rozważymy następujące zagadnienia.

1. Cząstka bezspinowa w nieskończonej jednowymiarowej studni potencjału.
2. Cząstka bezspinowa w skończonej jednowymiarowej studni potencjału. Zbadamy zarówno stany związane jak i rozproszeniowe.
3. Rozważymy tzw. pakiet falowy opisujący cząstkę swobodną. Jest to model, ale bliski rzeczywistości.

24.1 Uzasadnienie równania Schrödingera

W rozdziale 2 przedstawiliśmy uzasadnienie równania Schrödingera dla cząstki swobodnej. Dokonamy tutaj pewnego uogólnienia badając cząstkę poruszającą się w polu sił zewnętrznych, co sprawia że cząstka ma pewną energię potencjalną. Aby jednak nasze rozważania były kompletne, przypomnijmy zarys rozumowania dla cząstki swobodnej. Przypisaliśmy cząstce pakiet falowy (patrz (2.10))

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (24.1)$$

Równanie Schrödingera jest liniowe, więc możemy oczekiwąć, że superpozycja fal płaskich, a więc pakiet falowy, będzie je spełniać. Wykonujemy więc kolejne różniczkowania, które dają następujące wyniki. Różniczkowanie po czasie prowadzi do (por. (2.12))

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \int d^3p A(\vec{p}) E \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \quad (24.2)$$

Dwukrotnie różniczkując po zmiennych przestrzennych otrzymujemy

$$\begin{aligned} (-i\hbar \nabla)^2 \psi(\vec{r}, t) &= -\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3p A(\vec{p}) \vec{p}^2 \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (24.3)$$

Odejmując stronami równania (24.2) i (24.3) (podzielone przez $2m$), dostajemy (i znów patrz(2.14))

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) &= \\ &= \int d^3p A(\vec{p}) \left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \exp \left[\frac{i \vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (24.4)$$

Przyrównując obie strony do zera (równanie równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej) stwierdzamy, że zachodzić musi nierelatywistyczny związek pomiędzy energią i pędem: $E = \vec{p}^2/2m$. Przypomnienie podstaw pozwala na kontynuację w nieco ogólniejszym kontekście.

24.1.1 Cząstka w polu zewnętrznym

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

$$E_{kl} = \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{r}_{kl}) = H(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl}), \quad (24.5)$$

gdzie \vec{r}_{kl} , \vec{p}_{kl} i $H(\vec{r}_{kl}, \vec{p}_{kl})$ to odpowiednio położenie, pęd i hamiltonian cząstki klasycznej. W polu zachowawczym energia cząstki jest stała, zaś \vec{r}_{kl} oraz \vec{p}_{kl} są dobrze określonymi

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

$$V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \approx V(\vec{r}_{kl}) \psi(\vec{r}, t). \quad (24.6)$$

W ciągu krótkich przedziałów czasu zmiany pędu \vec{p}_{kl} są bardzo małe. Wobec tego zarówno E_{kl} jak i \vec{p}_{kl} są prawie stałe. W pakiecie falowym $E \approx E_{kl}$ oraz $\vec{p} \approx \vec{p}_{kl}$ są więc też prawie niezmienne. Możemy zatem wynieść je przed całki w relacjach (24.2)–(24.3). W rezultacie otrzymujemy przybliżone relacje

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \approx E_{kl} \psi(\vec{r}, t), \quad (24.7)$$

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) \approx \vec{p}_{kl}^2 \psi(\vec{r}, t). \quad (24.8)$$

Składając trzy powyższe relacje dostajemy

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - V \psi \approx \left(E_{kl} - \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} - V(\vec{r}_{kl}) \right) \psi \approx 0. \quad (24.9)$$

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

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

24.1.2 Dalsze uwagi i komentarze

W powyższym uzasadnieniu równania Schrödingera skorzystaliśmy z klasycznego związku

$$E_{kl} = \frac{\vec{p}_{kl}^2}{2m} + V(\vec{r}, t), \quad (24.10)$$

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

$$E \ll mc^2. \quad (24.11)$$

Konsekwencje tego warunku omówimy w dalszej części wykładu. Wspomnimy tutaj, że można również podać równania relatywistyczne, będące uogólnieniem równania Schrödingera. Takimi równaniami są np. równanie Kleina–Gordona (dla cząstek bezspinowych, patrz dalsze części niniejszego rozdziału) i relatywistyczne równanie Diraca (dla elektronu, cząstki o spinie $1/2$), które jednak nie będzie tu omawiane.

Jak wiadomo, w przyrodzie mogą zachodzić procesy anihilacji i kreacji cząstek (przy czym spełnione być muszą odpowiednie zasady zachowania), np. elektron i pozyton mogą zanikować, emitując przy tym energię unoszoną przez fotony. Aby jednak procesy anihilacji-kreacji mogły mieć miejsce, muszą być dostępne dostatecznie duże energie, bliższe energiom spoczynkowym cząstek. Warunek (24.11) nie jest spełniony, konieczne są wtedy teorie relatywistyczne. A zatem nierelatywistyczne równanie Schrödingera nie opisuje zjawisk, w których mogą zachodzić procesy anihilacji-kreacji (jest ono niewystarczające do ich poprawnego opisu). Z dyskusji tej i z warunku (24.11) wynika więc ograniczenie stosowalności teorii schrödingerowskiej.

24.2 Stany związane i rozproszeniowe

Prowadząc dalszą dyskusję pozostajemy przy bezspinowej cząstce poruszającej się w pewnym polu tak, że jej energia potencjalna nie zależy od czasu. Rozwiązania równania Schrödingera mają postać sfaktoryzowaną (3.2), przy czym funkcja $\varphi(\vec{r})$ spełnia równanie stacjonarne (3.8). Oczywiście jest, że wartość E całkowitej energii cząstki determinuje charakter rozwiązań. Założymy, że energia potencjalna $V(\vec{r})$ zmienia się w granicach

$$V_{min} \leq V(\vec{r}) \leq V_{max}. \quad (24.12)$$

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

$$(i) \quad V_{min} < E < V_{max}, \quad (24.13a)$$

$$(ii) \quad E > V_{max}. \quad (24.13b)$$

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

ad (i) Rozwiązania równania Schrödingera odpowiadające energiom $E < V_{max}$ nazwimy stanami związaneymi. Nazwa ta bierze się z mechaniki klasycznej, gdzie ruch cząstki jest w takim przypadku ograniczony. Stany związane odpowiadają normowalnym funkcjom falowym (znikającym przy dużych $|\vec{r}|$, patrz (2.31)). Funkcje te odpowiadają z kolei energiom, które tworzą zbiór dyskretny. Tylko pewne energie z przedziału (V_{min}, V_{max}) prowadzą do fizycznie sensownych rozwiązań równania Schrödingera. Stany związane mają więc skwantowane poziomy energetyczne.

ad (ii) Gdy energia całkowita cząstki $E > V_{max}$ wówczas dozwolone rozwiązań równania Schrödingera są możliwe dla dowolnych energii. Innymi słowy, dozwolone energie (większe niż V_{max}) tworzą zbiór ciągły. W tym przypadku rozwiązaniami równania Schrödingera są funkcje nienormowalne, które dla $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ zachowują się jak fale płaskie. Stany takie nazywamy rozproszeniowymi, ponieważ w przypadku klasycznym ruch cząstki byłby nieograniczony i odpowiadałby, przy $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, cząstce swobodnej, która ulega rozpraszaniu na potencjale $V(\vec{r})$. Konsekwentne stosowanie pakietów falowych pozwala ominąć problemy związane z funkcjami nienormowalnymi. Niestety jest to znacznie bardziej złożone matematycznie. W praktyce, przy dyskusji stanów rozproszeniowych, posługujemy się falami płaskimi, reinterpretując ich amplitudy jako miary gęstości strumienia cząstek.

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

- Nieskończona jednowymiarowa jama potencjału określona jest za pomocą potencjału

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ +\infty, & \text{dla } |x| > a. \end{cases} \quad (24.14)$$

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

- Jednowymiarowa skończona jama potencjału odpowiada przykładowo energii potencjalnej

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| < a, \\ V_0, & \text{dla } |x| > a \text{ przy czym } V_0 > 0. \end{cases} \quad (24.15)$$

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

- Energia potencjalna jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie m i częstotliwości ω dana jest wzorem

$$V_{osc}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad (24.16)$$

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

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

$$V(\vec{r}) = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}|}, \quad (24.17)$$

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

Wszystkie z tych przykładów są przedmiotem szczegółowej dyskusji w dalszych rozdziałach lub w *Uzupełnieniach*.

24.3 Równanie Kleina–Gordona

Przyjmijmy (na razie bez dowodu), że związki (2.16) pomiędzy operatorami a wielkościami fizycznymi rzeczywiście obowiązują. Spróbujmy więc, posługując się nimi, zbudować równanie falowe dla cząstki relatywistycznej o masie m – odpowiednik równania Schrödingera. Jak wiadomo, dla cząstki relatywistycznej energia i pęd są związane relacją

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}. \quad (24.18)$$

Gdybyśmy tu podstawili operatory (2.16) to mielibyśmy kłopot polegający na tym, że nie bardzo wiadomo co to jest pierwiastek z operatora różniczkowego. Naturalnym wyjściem jest podniesienie relacji (24.18) do kwadratu: $E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$, gdzie teraz podstawiamy odpowiedniości (2.16). W ten sposób dostajemy równanie falowe o postaci

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\vec{r}, t) = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + m^2 c^4 \Psi(\vec{r}, t), \quad (24.19)$$

które łatwo przekształcamy do postaci

$$\left[\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0. \quad (24.20)$$

Równanie to jest znane jako równanie Kleina–Gordona i rzeczywiście występuje w relatywistycznej mechanice kwantowej (opisuje cząstkę bezspinową). Nie będziemy tu jednak zajmować się ani dyskusją ani zastosowaniami tego równania. Nasz wykład jest bowiem poświęcony tylko i wyłącznie nierelatywistycznej mechanice kwantowej, w której fundamentalną rolę pełni równanie Schrödingera.

24.4 Jednowymiarowe równanie Schrödingera

24.4.1 Ogólne omówienie

Jednowymiarowe równanie Schrödingera jest pewnym modelem matematycznym pozwalającym lepiej poznać i zrozumieć własności bardziej złożonych modeli odpowiadających bardziej realistycznym sytuacjom fizycznym. Co więcej, w wielu przypadkach stosując pewne techniki obliczeniowe, można zredukować zagadnienie do problemów jednowymiarowych. Dlatego też omówimy niektóre własności jednowymiarowego równania Schrödingera. Na podstawie (2.6) lub (2.18) widzimy, że w rozważanym przypadku mamy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x, t). \quad (24.21)$$

Równanie to opisuje więc cząstkę (bezspinową) o masie m poruszającą się w polu o potentjale $V(x)$ (mówiąc ściślej, cząstkę o energii potencjalnej $V(x)$). Zakładamy, że $V(x)$ nie zależy jawnie od czasu. Będziemy tutaj szukać tzw. rozwiązań stacjonarnych, tj. rozwiązań o postaci (patrz (3.1)–(3.7))

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \exp\left(-\frac{iE}{\hbar} t\right), \quad (24.22)$$

więc o rozseparowanej części przestrzennej $\psi(x)$ i czasowej. Podstawiając (24.22) do (24.21) otrzymujemy

$$E \psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x), \quad (24.23)$$

gdzie zależny od czasu czynnik wykładniczy skraca się. Równanie typu (24.23) jest stacjonarnym równaniem Schrödingera. Jest to równanie typu zagadnienia własnego: pewien operator działając na funkcję $\psi(x)$ odtwarza tę funkcję pomnożoną przez czynnik E , który utożsamiamy z energią cząstki.

Rozwiązań równania (24.23) będziemy szukać w przestrzeni funkcji całkowalnych z kwadratem. W tym celu wygodnie jest zapisać to równanie w nieco innej postaci

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - U(x) \right] \psi(x) = \epsilon \psi(x) \quad (24.24)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenia

$$U(x) = \frac{2m}{\hbar} V(x), \quad \epsilon = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (24.25)$$

Równanie (24.24) jest liniowym równaniem różniczkowym drugiego rzędu. Jego rozwiązania spełniać więc będą zasadę superpozycji, tj. kombinacja liniowa rozwiązań też będzie rozwiązaniem. Bez trudu można przeprowadzić matematyczną dyskusję własności tego równania w zależności od postaci funkcji $U(x)$ – energii potencjalnej i od relacji pomiędzy

ϵ – energią całkowitą, a $U(x)$. Ten aspekt dyskusji jednak pominiemy. Będzie on omawiany przy rozwiązywaniu konkretnych przykładów.

Niech ψ_1 i ψ_2 będą dwoma różnymi rozwiązaniami równania (24.24). Twierdzimy, że ich wyznacznik Wrońskiego (tzw. wronskian), zdefiniowany jako funkcja zmiennej x :

$$W(x) = \psi'_1(x) \psi_2(x) - \psi_1(x) \psi'_2(x), \quad (24.26)$$

jest tożsamościowo równy stałej. Istotnie, różniczkując obie strony powyższej definicji

$$\begin{aligned} W'(x) &= \psi''_1(x) \psi_2(x) + \psi'_1(x) \psi'_2(x) \psi'_1(x) \psi'_2(x) - \psi_1(x) \psi''_2(x) \\ &= \psi''_1(x) \psi_2(x) - \psi_1(x) \psi''_2(x) \\ &= [U\psi_1 + \epsilon\psi_1] \psi_2 - \psi_1 [U\psi_2 + \epsilon\psi_2] = 0, \end{aligned} \quad (24.27)$$

gdzie wykorzystaliśmy (24.24) do wyeliminowania drugich pochodnych. Ponieważ pochodna wronskianu $dW(x)/dx = 0$, to $W(x) = const.$. A zatem mamy

$$\psi'_1(x) \psi_2(x) - \psi_1(x) \psi'_2(x) \equiv const. \quad (24.28)$$

Funkcje całkowalne w kwadracie (a takich rozwiązań poszukujemy) znikają przy $|x| \rightarrow \infty$. Wobec tego stała występująca w (24.28) musi być równa zeru. Wronskian dwóch różnych rozwiązań równania (24.24) jest więc równy zeru. Odwołamy się teraz do twierdzenia z teorii równań różniczkowych, które mówi, że dwa rozwiązania równania różniczkowego których wronskian znika, są liniowo zależne. A więc $\psi_1(x) = \alpha\psi_2(x)$. Z drugiej strony wiemy, że dwie funkcje falowe różniące się o stały czynnik przedstawiają ten sam stan fizyczny (po normowaniu czynnik α przestaje odgrywać jakikolwiek rolę). Wnioskujemy więc, że każdej dopuszczalnej wartości parametru ϵ w stacjonarnym równaniu Schrödingera odpowiada jedna funkcja falowa – jeden stan układu (częstki).

24.4.2 $U(x)$ – funkcja parzysta

$U(x)$ – funkcja parzysta

Założmy, że występująca w równaniu (24.24) funkcja $U(x)$ (energia potencjalna cząstki) jest funkcją parzystą

$$U(x) = U(-x). \quad (24.29)$$

Dwukrotna zmiana znaku współrzędnej x nie zmienia operatora różniczkowego d^2/dx^2 , więc zamieniając $x \rightarrow -x$ w równaniu (24.24), wobec założenia (24.29) dostajemy

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - U(x) \right] \psi(-x) = \epsilon \psi(-x), \quad (24.30)$$

skąd wnioskujemy, że jeśli $\psi(x)$ jest rozwiązaniem, to jest nim również $\psi(-x)$. Utwórzmy teraz kombinacje liniowe

$$\begin{aligned} \text{parzysta: } \psi_+ &= \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x)) \\ \text{nieparzysta: } \psi_- &= \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x)) \end{aligned} \quad (24.31)$$

Oczywiście obie kombinacje są liniowo niezależne. Co więcej, obie spełniają równanie (24.24). Istotnie, zarówno $\psi(x)$ jak i $\psi(-x)$ spełniają (24.24), a zatem

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d^2}{dx^2} - U(x) \right] \psi_{\pm}(x) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx^2} - U(x) \right) (\psi(x) \pm \psi(-x)) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - U(x)\psi(x) \right) \pm \left(\frac{d^2\psi(-x)}{dx^2} - U(x)\psi(-x) \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} (\epsilon \psi(x) \pm \epsilon \psi(-x)) \\ &= \epsilon \frac{1}{2} (\psi(x) \pm \psi(-x)) = \epsilon \psi_{\pm}(x), \end{aligned} \quad (24.32)$$

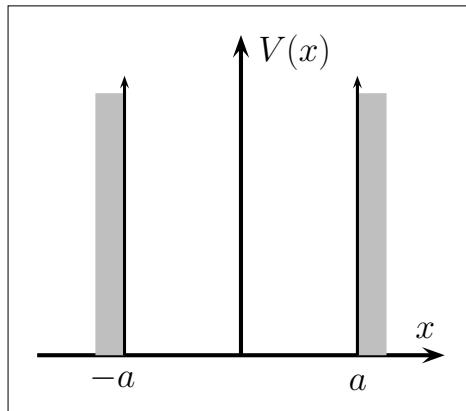
co chcieliśmy wykazać. Jeśli więc funkcja $\psi(x)$ jest rozwiązaniem równania Schrödingera (24.24), to również funkcje $\psi_{\pm}(x)$ są rozwiązaniami. Jednak równanie to może mieć tylko jedno rozwiązanie. Ponieważ $\psi_{\pm}(x)$ są liniowo niezależne (funkcja nie może być jednocześnie parzysta i nieparzysta) więc rozwiązanie $\psi(x)$ musi być proporcjonalne albo do $\psi_+(x)$ albo do $\psi_-(x)$, wtedy odpowiednio $\psi_-(x)$ albo $\psi_+(x)$ znika tożsamościowo. Oznacza to, że rozwiązanie równania (24.24) przy parzystym potencjale [$U(x) = U(-x)$] jest funkcją albo parzystą albo nieparzystą. Rozwiązania obu typów są dopuszczalne, więc klasa rozwiązań rozpada się na dwie podklasy: parzyste i nieparzyste funkcje falowe. Z taką właśnie sytuacją spotkamy się badając, na przykład, zagadnienie symetrycznej studni potencjału (np. $V(x) = -V_0$, dla $x \in [-a, a]$) i oscylatora harmonicznego ($V(x) \propto x^2$).

24.5 Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału

24.5.1 Wprowadzenie

Rozważymy jednowymiarowy model układu fizycznego, w którym swobodna cząstka (bezzspinowa, o masie M) znajduje się w pudełku o skończonej objętości. W jednym wymiarze odpowiada to założeniu, że energia potencjalna cząstki wynosi

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & |x| \geq a, \\ 0, & |x| < a. \end{cases} \quad (24.33)$$



Rys. 24.1: Jednowymiarowa, nieskończona studnia potencjału.

Rysunek ilustruje sytuację – nieskończoną studnię potencjału. Odcinek $(-a, a) \subset \mathbb{R}$ modeluje ograniczoną objętość dostępną dla cząstki. Cząstka nie może mieć nieskończonej energii, więc jedynym sensownym rozwiązaniem równania Schrödingera dla $|x| \geq a$ jest $\psi(x) = 0$. Innymi słowy, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki na zewnątrz jamy potencjału jest równe zeru. Co więcej, energia cząstki jest skończona, czyli mniejsza niż maksymalna energia potencjalna. W nieskończonej studni mogą więc występować jedynie stany związane. Punkt wyjścia do obliczeń funkcji falowej cząstki jest następujący:

- musi w obszarze $|x| < a$ spełniać stacjonarne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (24.34)$$

- znika poza obszarem $|x| < a$, tj. $\psi(x) = 0$, dla $|x| \geq a$.
- powinna być ciągła na granicach dostępnego obszaru, więc musi spełniać warunek

$$\psi(x = \pm a) = 0. \quad (24.35)$$

- musi być unormowana, to znaczy musi być

$$\int_{-a}^a dx |\psi(x)|^2 = 1. \quad (24.36)$$

Całka jest ograniczona do przedziału $(-a, a)$, bowiem poza nim funkcja falowa znika.

24.5.2 Rozwiązywanie równania Schrödingera

Przystępując do rozwiązywania równania (24.34) wygodnie jest najpierw zapisać je w postaci

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (24.37)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$k = \sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}_+. \quad (24.38)$$

Równanie (24.37) jest równaniem różniczkowym typu oscylatora harmonicznego, więc od razu możemy wypisać jego rozwiązanie

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (24.39)$$

gdzie stałe (w ogólności zespółone) trzeba dalej określić. Aby to zrobić, wykorzystamy warunki brzegowe (24.35), do których podstawiamy rozwiązanie (24.39). W ten sposób otrzymujemy parę równań

$$A e^{ika} + B e^{-ika} = 0 \quad (24.40a)$$

$$A e^{-ika} + B e^{ika} = 0. \quad (24.40b)$$

Jest to jednorodny układ równań względem nieznanych stałych A i B . Interesują nas wyłącznie rozwiązania nietrywialne. Warunkiem ich istnienia jest znikanie wyznacznika

$$\det \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ e^{-ika} & e^{ika} \end{pmatrix} = 0. \quad (24.41)$$

Warunek ten oznacza że $e^{2ika} - e^{-2ika} = 0$, lub równoważnie

$$\sin 2ka = 0, \quad (24.42)$$

co może być spełnione jedynie wtedy, gdy liczba k przyjmuje wartości

$$k = k_n = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \dots \quad (24.43)$$

Wielkość k jest z założenia dodatnia, więc liczby n przebiegają zbiór liczb naturalnych. Liczby k są związane z energią cząstki poprzez relację (24.38) zatem energie E mogą także przyjmować jedynie określone wartości, takie że

$$k_n^2 = \frac{2ME_n}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{4a^2} \implies E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{8Ma^2}. \quad (24.44)$$

Otrzymaliśmy więc skwantowane poziomy energetyczne. Kwantowanie energii jest tutaj konsekwencją warunków brzegowych: cząstka nie może "wyjść" poza obszar $|x| < a$.

Zwrócić uwagę, że "matematycznie" rzecz biorąc, warunek (24.42) może być spełniony również dla $k = 0$, co oznaczałoby, że energia cząstki $E = 0$. W fizyce klasycznej jest to możliwe – odpowiada cząstce spoczywającej. Antycypując nieco ciąg wykładu, stwierdzamy, że na gruncie mechaniki kwantowej rozwiązanie $E = 0$ jest niedopuszczalne, łamałoby bowiem zasadę nieoznaczoności. Dlatego też przypadek $n = 0$, odpowiadający $k = 0$, został opuszczony jako fizycznie niedozwolony.

24.5.3 Funkcje falowe

Wracamy teraz do obliczeń stałych A i B . Ponieważ dozwolone wartości k są numerowane liczbą naturalną, więc również stałe A , B powinny być odpowiednio indeksowane. Równania (24.40) są liniowo zależne (ich wyznacznik znika). Wystarczy więc zbadać jedno z nich. A więc mamy

$$A_n e^{ik_n a} + B_n e^{-ik_n a} = 0 \implies B_n = -A_n e^{2ik_n a}. \quad (24.45)$$

Biorąc teraz k_n według wzoru (24.43) otrzymujemy

$$B_n = -A_n e^{in\pi} = -A_n (-1)^n = A_n (-1)^{n+1}. \quad (24.46)$$

Wynikają stąd dwa przypadki: n nieparzyste oraz n parzyste.

- Dla n nieparzystego, z (24.46) mamy $A_n = B_n$. Odpowiednia funkcja falowa wynika więc z (24.39) i (24.43):

$$\begin{aligned} \psi_n^{(+)}(x) &= A_n e^{ik_n x} + A_n e^{-ik_n x} = 2A_n \cos(k_n x) \\ &= 2A_n \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right), \end{aligned} \quad (24.47)$$

gdzie górnny znak (+) przy funkcji ψ oznacza, że liczba n jest nieparzysta. Stałą A_n (do tej pory nie określona) wyznaczamy z warunku normowania

$$\begin{aligned} 1 &= 4|A_n|^2 \int_{-a}^a dx \cos^2\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) = 4|A_n|^2 \left[\frac{x}{2} + \frac{2a}{4n\pi} \sin\left(2 \frac{n\pi}{2a} x\right) \right]_{-a}^a \\ &= 4a |A_n|^2, \end{aligned} \quad (24.48)$$

gdzie całkę nieoznaczoną wzięliśmy z tablic. Z powyższego mamy $|A_n| = 1/2\sqrt{a}$, więc wybierając fazę stałej A_n równą zeru, z (24.50) otrzymujemy unormowaną funkcję falową dla n nieparzystego

$$\psi_n^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right), \quad n \text{ nieparzyste.} \quad (24.49)$$

Zauważmy, że stała normalizacyjna a_N okazała się być niezależna od liczby kwantowej n (choć w ogólności wcale tak być nie musi).

- Dla n parzystego postępujemy zupełnie analogicznie. Z (24.46) mamy $B_n = -A_n$, więc

$$\begin{aligned} \psi_n^{(-)}(x) &= A_n e^{ik_n x} - A_n e^{-ik_n x} = 2iA_n \sin(k_n x) \\ &= 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{2a} x\right), \end{aligned} \quad (24.50)$$

gdzie, tym razem, górny znak $(-)$ przy ψ oznacza, że liczba n jest parzysta. Stałą A znów wyznaczamy z warunku normowania, który daje

$$1 = 4|A_n|^2 \int_{-a}^a dx \sin^2 \left(\frac{n\pi}{2a} x \right) = 4a |A_n|^2, \quad (24.51)$$

Ponownie $|A_n| = 1/2\sqrt{a}$ jest niezależne od n , zaś fazę stałej A znów bierzemy równą zera. Unormowaną funkcję falową dla n parzystego ma więc postać

$$\psi_n^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{2a} x \right), \quad n \text{ parzyste.} \quad (24.52)$$

Uwaga. Funkcje $\psi_n^{(+)}(x)$ (n nieparzyste) są opatrzone znakiem $(+)$, bo cosinus jest funkcją parzystą. Natomiast sinus jest funkcją nieparzystą, stąd znak $(-)$ przy funkcjach falowych dla n parzystego.

24.5.4 Podsumowanie

W naszym modelu energia potencjalna cząstki jest funkcją parzystą. Wobec tego mogliśmy oczekwać, że zbiór funkcji falowych rozpadnie się na dwie klasy.

- Parzyste funkcje falowe

$$\psi_{n=2p-1}^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \left(\frac{(2p-1)\pi}{2a} x \right), \quad (24.53)$$

gdzie $p = 1, 2, 3, \dots$

- Nieparzyste funkcje falowe

$$\psi_{n=2p}^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \left(\frac{p\pi}{2a} x \right), \quad (24.54)$$

gdzie $p = 1, 2, 3, \dots$

W obu przypadkach dozwolone energie dane są wzorem

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{8Ma^2}, \quad \text{gdzie } n = 2p-1 \text{ lub } n = 2p. \quad (24.55)$$

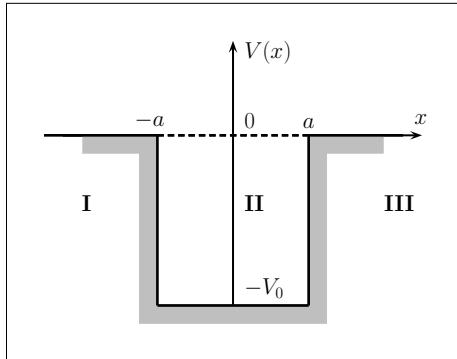
Na zakończenie zwróćmy uwagę, że wraz ze wzrostem a (jama poszerza się) różnice pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{\hbar^2 \pi^2}{8Ma^2}, \quad (24.56)$$

maleją, bowiem mianownik rośnie. W bardzo wielkim pudełku, przynajmniej niżej leżące poziom (niezbyt duże n) są bardzo blisko siebie.

24.6 Jednowymiarowa, skończona studnia potencjału

24.6.1 Wprowadzenie



Rys. 24.2: Jednowymiarowa, skończona studnia potencjału.

Jednowymiarowa, lecz tym razem skończona jama potencjału jest bardzo uproszczonym modelem wiele sytuacji fizycznych (np. sił wiążących nukleony w jądrze atomowym). Oczywiście realne potencjały są ciągłe, co jednak sprawia, że rozwiązywanie odpowiedniego równania Schrödingera jest znacznie trudniejsze. Dlatego też poprzestaniemy tu na zbadaniu przypadku, w którym energia potencjalna cząstki jest zadana wzorem

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{dla } |x| > a, \\ -V_0, & \text{dla } |x| < a, \end{cases} \quad (24.57)$$

przy czym parametr $V_0 > 0$, co ilustruje rysunek obok. Energia całkowita E cząstki jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej. Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 3 (patrz (3.27a)) dla energii $E < V_{max} = 0$ spodziewamy się, że w jamie występuwać będą stany związane o energiach tworzących zbiór dyskretny, zaś dla $E > 0$ będziemy mieć stany rozproszeniowe zachowujące się dla $|x| \gg a$ jak fale płaskie. Rozwiązywanie stacjonarnego równania Schrödingera w naturalny sposób "rozпадa się" na dwie części.

24.6.2 Stany związane

Badamy najpierw sytuację, w której energia cząstki jest ujemna. Stacjonarne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera trzeba, ze względu na postać $V(x)$, zapisać oddzielnie dla trzech obszarów zaznaczonych na rysunku. I tak mamy

$$\text{obszary I i III } (|x| > a) : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -|E| \psi(x), \quad (24.58a)$$

$$\text{obszar II } (|x| < a) : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - V_0 \psi(x) = -|E| \psi(x). \quad (24.58b)$$

gdzie pisząc $E = -|E|$ uwzględniliśmy fakt, że energia cząstki jest ujemna. Wprowadzamy rzeczywiste i dodatnie wielkości pomocnicze

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}, \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|)}, \quad (24.59)$$

Za ich pomocą zapisujemy równania (24.58) w postaci

$$(|x| > a) : \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - \kappa^2 \psi(x) = 0, \quad (24.60a)$$

$$(|x| < a) : \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0. \quad (24.60b)$$

Rozwiązania tych równań są dobrze znane, są to bowiem równania różniczkowe typu oscylatora harmonicznego z tym, że (24.60a) odpowiada czysto urojonej częstotliwości. Ich ogólne rozwiązania są następujące

$$(|x| > a) : \quad \psi(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, \quad (24.61a)$$

$$(|x| < a) : \quad \psi(x) = A \cos kx + B \sin kx. \quad (24.61b)$$

Warto zwrócić uwagę, że w zasadzie wewnętrz jamy moglibyśmy równie dobrze napisać $\psi(x) = A_1 e^{-ikx} + B_1 e^{ikx}$. Szukamy jednak stanów związanych, a nie fal biegnących, dlatego wygodniej jest posłużyć się funkcjami trygonometrycznymi. Funkcje falowe muszą być normowalne (całkowalne w kwadracie). Wobec tego rozwiązania dla $|x| > a$ trzeba omówić oddzielnie. Dla $x < -a$ funkcja $e^{-\kappa x}$ jest rozbieżna, więc w tym obszarze musimy wziąć $C = 0$. Analogicznie, dla $x > a$ rozbieżna jest funkcja $e^{\kappa x}$, skąd $D = 0$. Wobec tego żądanie normowalności (które jest natury fizycznej, a nie matematycznej) sprawia, że funkcja falowa musi być postaci

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = De^{\kappa x}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = A \cos kx + B \sin kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Ce^{-\kappa x}, & x > a, \end{cases} \quad (24.62)$$

Stałe A, B, C i D są na razie nieokreślone. Będziemy je wyznaczać na podstawie warunków ciągłości. W punkcie $x = -a$ funkcja falowa i jej pochodna muszą być ciągłe

$$\psi_I(x) \Big|_{x=-a} = \psi_{II}(x) \Big|_{x=-a} \quad \text{oraz} \quad \frac{d\psi_I(x)}{dx} \Big|_{x=-a} = \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \Big|_{x=-a} \quad (24.63)$$

Z relacji (24.62) wynika więc para równań

$$De^{-\kappa a} = A \cos ka - B \sin ka, \quad (24.64a)$$

$$\kappa D e^{-\kappa a} = kA \sin ka + kB \cos ka. \quad (24.64b)$$

Analogicznie w punkcie $x = a$ musimy mieć

$$\psi_{II}(x) \Big|_{x=a} = \psi_{III}(x) \Big|_{x=a} \quad \text{oraz} \quad \frac{d\psi_{II}(x)}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{d\psi_{III}(x)}{dx} \Big|_{x=a} \quad (24.65)$$

co, na mocy (24.62) prowadzi do równań

$$A \cos ka + B \sin ka = Ce^{-\kappa a} \quad (24.66a)$$

$$-kA \sin ka + kB \cos ka = -\kappa C e^{-\kappa a}. \quad (24.66b)$$

Równania (24.64) i (24.66) stanowią układ 4 równań jednorodnych z niewiadomymi A , B , C i D . Można go rozwiązywać metodą Cramera, lecz prościej jest to zrobić bezpośrednio. Z równań (24.64) eliminujemy stałą D , 1zaś z (24.66) stałą C i dostajemy

$$kA \sin ka + kB \cos ka = \varkappa A \cos ka - \varkappa B \sin ka \quad (24.67a)$$

$$-kA \sin ka + kB \cos ka = -\varkappa A \cos ka - \varkappa B \sin ka \quad (24.67b)$$

Odejmując stronami te równania dostajemy

$$2kA \sin ka = 2\varkappa A \cos ka \quad \xrightarrow{A \neq 0} \quad k \operatorname{tg} ka = \varkappa. \quad (24.68)$$

Dodając stronami równania (24.67) otrzymujemy

$$2kB \cos ka = -2\varkappa B \sin ka \quad \xrightarrow{B \neq 0} \quad k \operatorname{ctg} ka = -\varkappa. \quad (24.69)$$

Warunki (24.68) i (24.69) nie mogą być spełnione jednocześnie, bowiem z ich wymnożenie stronami wynika $k^2 = -\varkappa^2$, co jest sprzeczne, bo z założenia są to parametry dodatnie. Oznacza to, że stałe A i B nie mogą być jednocześnie różne od zera. Rozwiązania równania Schrödingera rozpadają się na dwie klasy

- $A \neq 0$ i $B = 0$, więc $\psi_{II}(x) = A \cos kx$, rozwiązania parzyste spełniające warunek (24.68);
- $A = 0$ i $B \neq 0$, czyli $\psi_{II}(x) = B \sin kx$, rozwiązania nieparzyste z warunkiem (24.69).

Wyniku tego można było z góry oczekiwąć, bo energia potencjalna jest funkcją parzystą.

Warunki (24.68) i (24.69) zależą od wielkości pomocniczych k i \varkappa , czyli od energii cząstki i parametrów V_0 , a określających kształt jamy. Wyniką z nich warunki kwantowania energii, które przedyskutujemy dalej, po omówieniu funkcji falowych.

Rozwiązania parzyste

Rozwiązania parzyste odpowiadają $A \neq 0$ i $B = 0$ przy warunku (24.68). W takim przypadku układ równań (24.64) i (24.66) redukuje się do

$$De^{-\varkappa a} = A \cos ka, \quad (24.70a)$$

$$A \cos ka = Ce^{-\varkappa a}, \quad (24.70b)$$

bowiem równania (24.64b) i (24.66b) sprowadzają się do warunku (24.68). Z równań (24.70) widzimy, że $C = D = A e^{-\varkappa a} \cos ka$, zatem na podstawie (24.62) możemy od razu wypisać parzystą funkcję falową

$$\psi^{(+)}(x) = \begin{cases} \psi_I^{(+)}(x) = A \cos(ka) e^{\varkappa(a+x)}, & x < -a, \\ \psi_{II}^{(+)}(x) = A \cos kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}^{(+)}(x) = A \cos(ka) e^{\varkappa(a-x)}, & x > a. \end{cases} \quad (24.71)$$

Funkcje te są istotnie parzyste i spełniają warunki ciągłości w punkcie $x = -a$, pozostałą stałą A wyznaczamy z warunku normalizacji funkcji falowej

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{-a} dx |\psi_I^{(+)}(x)|^2 + \int_{-a}^a dx |\psi_{II}^{(+)}(x)|^2 + \int_a^{\infty} dx |\psi_{III}^{(+)}(x)|^2. \end{aligned} \quad (24.72)$$

Podstawiając funkcje według wzoru (24.71) obliczamy niezbędne całki. Są one elementarne (można je wziąć z tablic całek) i w rezultacie otrzymujemy

$$1 = |A|^2 \left(\frac{1}{\varkappa} \cos^2 ka + a + \frac{1}{k} \sin ka \cos ka \right). \quad (24.73)$$

Z warunku (24.68) mamy $k \sin ka = \varkappa \cos ka$, co pozwala przekształcić ostatni składnik w (24.73)

$$1 = |A|^2 \left(\frac{1}{\varkappa} \cos^2 ka + a + \frac{1}{k} \sin ka \cdot \frac{k}{\varkappa} \sin ka \right) = |A|^2 \left(a + \frac{1}{\varkappa} \right). \quad (24.74)$$

Wybierając fazę stałej normalizacyjnej równą零 mamy w końcu

$$A = \sqrt{\frac{\varkappa}{a\varkappa + 1}}, \quad (24.75)$$

co możemy podstawić do wzoru (24.71) uzyskując końcową postać parzystych funkcji falowych, dla których zachodzi warunek (24.68).

Rozwiązania nieparzyste

Rozumowanie nasze biegnie tu zupełnie analogicznie jak w przypadku rozwiązań parzystych, dlatego też przedstawimy je w skrócie. Tym razem mamy $A = 0$ i $B \neq 0$, przy czym spełniony być musi warunek (24.69). Z równań (24.64) i (24.66) mamy teraz

$$De^{-\varkappa a} = -B \sin ka = -Ce^{-\varkappa a}. \quad (24.76)$$

Wobec tego nieparzyste funkcje falowe wyrażają się wzorem

$$\psi^{(-)}(x) = \begin{cases} \psi_I^{(-)}(x) = -B \sin(ka) e^{\varkappa(a+x)}, & x < -a, \\ \psi_{II}^{(-)}(x) = B \sin kx, & |x| < a, \\ \psi_{III}^{(-)}(x) = B \sin(ka) e^{\varkappa(a-x)}. & x > a. \end{cases} \quad (24.77)$$

Nieparzystość i ciągłość w $x = a$ jest ewidentna. Normowanie znów przebiega tak samo, prowadząc do tego samego wyniku

$$B = \sqrt{\frac{\varkappa}{a\varkappa + 1}}, \quad (24.78)$$

co kończy obliczenia nieparzystych funkcji falowych.

Poziomy energetyczne

Znalezione parzyste i nieparzyste funkcje falowe zależą od parametrów \varkappa i k . Musimy zastanowić się, jakie są dopuszczalne wartości tych parametrów. Trzeba więc starannie przedyskutować warunki (24.68) i (24.69), które określają \varkappa i k , a co za tym idzie, energię całkowitą cząstki. Zapiszmy te relacje raz jeszcze

$$\text{rozw. parzyste : } ka \operatorname{tg} ka = \varkappa a, \quad (24.79a)$$

$$\text{rozw. nieparzyste : } ka \operatorname{ctg} ka = -\varkappa a, \quad (24.79b)$$

pamiętając, że spełniona jest albo pierwsza, albo druga. Oba powyższe równania są równaniami przestępnnymi, których nie da się rozwiązać analitycznie. Przeprowadzimy dyskusję jakościową posługując się metodą graficzną. W tym celu wprowadzimy bezwymiarowe i dodatnie zmienne

$$\xi = ka, \quad \eta = \varkappa a. \quad (24.80)$$

Zmienne te nie są niezależne. Z ich definicji i z relacji (24.59) wynika, że możliwe wartości ξ i η spełniają

$$\xi^2 + \eta^2 = k^2 a^2 + \varkappa^2 a^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2. \quad (24.81)$$

Rozwiązania równania Schrödingera sparametryzowane wartościami k i \varkappa są więc ograniczone warunkiem (24.81). Z drugiej strony, warunki (24.79) możemy zapisać jako

$$\text{rozw. parzyste : } \eta = \xi \operatorname{tg} \xi, \quad (24.82a)$$

$$\text{rozw. nieparzyste : } \eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi, \quad (24.82b)$$

Innymi słowy, rozwiązania parzyste odpowiadają takim energiom E , że spełnione są jednocześnie warunki (24.81) i (24.82a). Natomiast rozwiązania nieparzyste istnieją dla energii E spełniających (24.81) oraz (24.82b). Interpretując to geometrycznie stwierdzamy, że energie odpowiadające

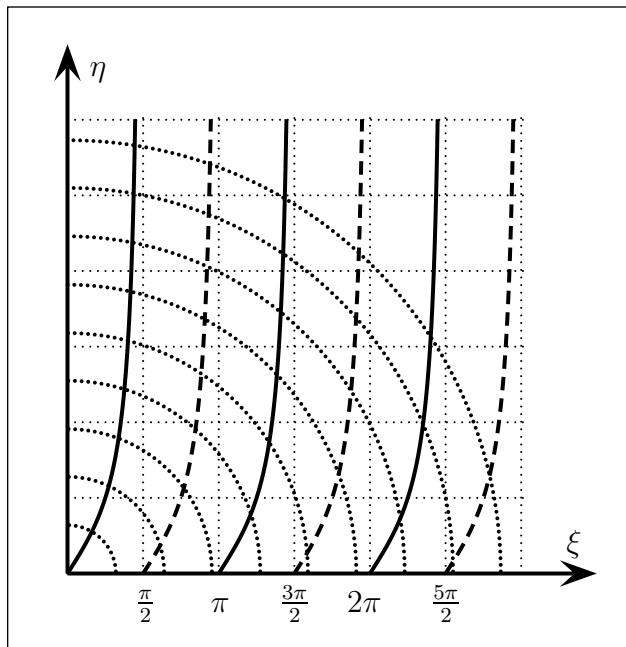
- parzystym funkcjom falowym są wyznaczone przez punkty na płaszczyźnie (ξ, η) leżące na krzywych

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2, \quad \eta = \xi \operatorname{tg} \xi. \quad (24.83)$$

- nieparzystym funkcjom falowym są wyznaczone przez punkty na płaszczyźnie (ξ, η) leżące na krzywych

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2, \quad \eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi. \quad (24.84)$$

Poniższy rysunek stanowi graficzną ilustrację powyższej dyskusji. Linie ciągłe są wykresem funkcji $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ (zmienne ξ i η są z założenia dodatnie). Linie przerywane to



Rys. 24.3: Graficzne wyznaczanie dozwolonych energii cząstki w jednowymiarowej skończonej studni potencjału. Ilustracja do dyskusji równań (24.83) i (24.84).

wykresy zależności $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$. Kropkowane okręgi mają promień równe liczbom całkowitym, a więc odpowiadają $2mV_0a^2/\hbar^2 = n$. Promień dowolnego takiego okręgu (nie zaznaczonego na rysunku) wynosi $R = \sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$. Z analizy rysunku wynikają następujące wnioski.

1. Dla dowolnej wartości iloczynu V_0a^2 istnieje co najmniej jeden poziom o parzystej funkcji falowej. Równania (24.83) (linia ciągła i kropkowana) mają co najmniej jedno rozwiązanie. Jeśli $V_0a^2 < \pi^2\hbar^2/(8m)$ to w żadnym razie nie mamy żadnego poziomu parzystego – żadna krzywa przerywana nie przecina się z okręgiem o promieniu mniejszym niż $\pi/2$. W przypadku studni skończonej, odwrotnie niż w przypadku przypadku studni nieskończonej, mamy skończoną liczbę poziomów energetycznych. Okrąg o dowolnym promieniu przecina skończoną ilość krzywych, których kształt przypomina tangensoidy.

2. W przypadku studni scharakteryzowanej przez iloczyn V_0a^2 taki, że

$$\frac{\pi^2\hbar^2}{8m} \leq V_0a^2 < \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}, \quad (24.85)$$

występuje w niej jeden poziom parzysty i jeden nieparzysty. Okrąg o promieniu mniejszym niż π przecina jedną krzywą ciągłą i jedną przerywaną. Równania (24.83) i (24.84) mają po jednym rozwiązaniu.

3. Dyskusję tą można kontynuować. Przy coraz większym iloczynie V_0a^2 liczba możliwych poziomów rośnie. Okręgi mają coraz większy promień i przecinają coraz więcej linii krzywych zarówno ciągłych jak i przerywanych. Ilość rozwiązań równań (24.83)

i (24.84) rośnie. Wraz ze wzrostem iloczynu $V_0 a^2$ w studni pojawiają się nowe poziomy, na przemian parzyste i nieparzyste.

4. Jeśli liczba $\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$ jest duża, to odpowiedni okrąg ma duży promień i przecina wiele tangensoid. Liczba poziomów w studni jest duża. Wówczas, dla niezbyt dużych wartości zmiennej ξ tangensoidy są przecinane przez okrąg bardzo blisko punktów $\xi_n = n\pi/2$, gdzie n liczba naturalna (niezbyt duża). W takim przypadku możemy w przybliżeniu napisać

$$\begin{aligned} \xi^2 &= k^2 a^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2} (V_0 - |E|) \approx \frac{n^2 \pi^2}{4} \\ \Rightarrow E &= -|E| \approx E_n = -V_0 + \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{8ma^2}. \end{aligned} \quad (24.86)$$

Wnioskujemy więc, że struktura nisko leżących poziomów energetycznych w skończonej studni potencjalnej (takiej, że $V_0 \gg \hbar^2/2ma^2$) jest praktycznie identyczna ze strukturą poziomów występujących w jamie nieskończonej (por. (24.55)). Jest to zrozumiałe, bowiem cząstka o energii niewiele większej niż $-V_0$ (tuż ponad dnem głębokiej jamy) "słabo czuje", że jama jest faktycznie skończona. Parametr \varkappa jest stosunkowo duży i funkcja falowa cząstki poza jamą (tj. $\psi_I(x)$ oraz $\psi_{III}(x)$) bardzo szybko zanika. Sytuacja fizyczna jest bardzo zbliżona do przypadku studni o nieskończonej głębokości. Dlatego jama nieskończona jest nie tylko "ćwiczeniem rachunkowym", jest ona modelem (przybliżonym) głębokiej jamy skończonej.

Zwróćmy uwagę, że jamę charakteryzuje iloczyn $V_0 a^2$. Studnia wąska i głęboka ma właściwości podobne do studni płytkiej i szerokiej. Rozważamy tu stany związane o energiach $E < V_0$ więc w jamie płytkiej i szerokiej poziomy energetyczne są rozłożone bardzo gęsto, zaś w jamie wąskiej i głębokiej stosunkowo rzadko. Wybór jednego z tych modeli zależy od tego jakie zjawiska fizyczne chcemy opisywać. Na przykład jądro atomowe odpowiada raczej jamie głębokiej (siły jądrowe są mocne) i wąskiej (jądro ma małe rozmiary, bo siły jądrowe są krótkozasięgowe).

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w studni

W mechanice klasycznej cząstka o energii mniejszej niż V_0 , z prawdopodobieństwem 1 (z pewnością) znajduje się wewnątrz studni, tj. w obszarze $|x| < a$). Jak wygląda sytuacja w mechanice kwantowej? Funkcja falowa poza studnią nie jest tożsamościowo równa zeru. Wskazuje to, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarach I i II (patrz rysunek 24.2) jest różne od zera. Zbadajmy dokładniej P_S prawdopodobieństwo znalezienia cząstki wewnątrz studni. Zgodnie z probabilistyczną interpretacją funkcji falowej, szukane prawdopodobieństwo to

$$P_S^{(\pm)} = \int_{-a}^a dx |\psi^{(\pm)}(x)|^2 = \int_{-a}^a dx |\psi_{II}^{(\pm)}(x)|^2 = \frac{\varkappa}{1 + a\varkappa} \int_{-a}^a dx \left\{ \begin{array}{l} \cos^2 kx \\ \sin^2 kx \end{array} \right\}, \quad (24.87)$$

co wynika z podstawienia odpowiednich (parzystych i nieparzystych) funkcji falowych i stałej normalizacyjnej. Całki bierzemy z tablic i mamy

$$P_S^{(\pm)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(\frac{x}{2} \pm \frac{\sin 2kx}{4k} \right) \Bigg|_{-a}^a = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a \pm \frac{\sin ka \cos ka}{k} \right). \quad (24.88)$$

Znaki w nawiasie odpowiadają typowi stanu związanego.

Dla rozwiązań parzystych obowiązuje warunek (24.68), to jest równość $k \sin ka = \varkappa \cos ka$. Zatem z (24.88)

$$P_S^{(+)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\sin^2 ka}{\varkappa} \right). \quad (24.89)$$

Z elementarnej trygonometrii wynika, że

$$\frac{1}{\sin^2 ka} = 1 + \operatorname{ctg}^2 ka = 1 + \frac{k^2}{\varkappa^2} = \frac{k^2 + \varkappa^2}{\varkappa^2}, \quad (24.90)$$

gdzie w drugiej równości ponownie wykorzystaliśmy warunek (24.68). Wobec tego

$$P_S^{(+)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\varkappa}{k^2 + \varkappa^2} \right). \quad (24.91)$$

Wyrażenie to warto dalej przekształcić

$$\begin{aligned} P_S^{(+)} &= \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \cdot \frac{a\varkappa^2 + ak^2 + \varkappa}{k^2 + \varkappa^2} = \frac{\varkappa^2(1+a\varkappa) + a\varkappa k^2 + k^2 - k^2}{(1+a\varkappa)(k^2 + \varkappa^2)} \\ &= 1 - \frac{k^2}{(1+a\varkappa)(k^2 + \varkappa^2)} \end{aligned} \quad (24.92)$$

Zanim przejdziemy do dyskusji, obliczymy $P_S^{(-)}$ dla funkcji (stanów) nieparzystych. W tym wypadku z (24.88) mamy

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a - \frac{\sin ka \cos ka}{\varkappa} \right). \quad (24.93)$$

Dla stanów nieparzystych obowiązuje warunek (24.69): $k \cos ka = -\varkappa \sin ka$, więc

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\cos^2 ka}{\varkappa} \right). \quad (24.94)$$

Podobnie jak dla stanów parzystych, z (24.69) dostajemy

$$\frac{1}{\cos^2 ka} = 1 + \operatorname{tg}^2 ka = 1 + \frac{k^2}{\varkappa^2} = \frac{k^2 + \varkappa^2}{\varkappa^2}, \quad (24.95)$$

co prowadzi do prawdopodobieństwa

$$P_S^{(-)} = \frac{\varkappa}{1+a\varkappa} \left(a + \frac{\varkappa}{k^2 + \varkappa^2} \right), \quad (24.96)$$

formalnie identycznego z (24.91) dla stanów parzystych.

Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w jamie przedstawione jest tym samym wyrażeniem dla stanów parzystych i nieparzystych. Możemy pominać indeks rozróżniający stany i napisać

$$P_S = 1 - \frac{k^2}{(1 + a\varkappa)(k^2 + \varkappa^2)} = 1 - \frac{\hbar(V_0 - |E|)}{V_0(\hbar + a\sqrt{2m|E|})}, \quad (24.97)$$

gdzie wykorzystaliśmy określenia (24.59). Prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obrębie studni jest (inaczej niż w przypadku klasycznym) mniejsze od jedności.

Energia E cząstki związanego jest (przypominamy) ujemna. Jeśli E jest tylko nieco większa niż $-V_0$ (tzn. $|E| < V_0$ tylko nieznacznie) wówczas licznik ostatniego wyrażenia jest bliski zeru. Dla energii tuż ponad dnem jamy $P_S \approx 1$, a więc rzeczywiście sytuacja jest zbliżona do przypadku jamy nieskończonej. Gdy energia cząstki rośnie (tzn. gdy $|E|$ maleje) prawdopodobieństwo P_S staje się coraz mniejsze. Dla cząstki o energii niewiele mniejszej od zera ($|E|$ małe) P_S zbliża się do zera. Wraz ze wzrostem E (spadkiem $|E|$) cząstka coraz "czętniej" przebywa poza jamą, a więc wniką do obszarów I i III, gdzie funkcje falowe zanikają coraz wolniej (bowiem parametr \varkappa staje się coraz mniejszy). Klasycznie rzecz biorąc jest to niemożliwe, obszary I i III są, dla cząstki klasycznej o energii $E < 0$, niedostępne. Zjawisko wnikania cząstki do obszaru klasycznie zabronionego jest efektem typowo kwantowo-mechanicznym. Cząstka może przeniknąć przez (klasycznie nieprzenikalną) barierę potencjału. Dzieje się tak na przykład, przy promieniotwórczych rozpadach jąder atomowych.

24.6.3 Stany rozproszeniowe

Współczynniki odbicia i transmisji

W tym przypadku energia całkowita cząstki $E > V_{max} = 0$ jest dodatnia. Najpierw, podobnie jak w przypadku stanów związanych, musimy zbudować odpowiednie (stacjonarne) równanie Schrödingera. Analogicznie jak poprzednio mamy

$$\text{obszary I i II } (|x| > a) : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x), \quad (24.98a)$$

$$\text{obszar III } (|x| < a) : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - V_0 \psi(x) = E \psi(x) \quad (24.98b)$$

Ponownie, choć nieco inaczej, wprowadzamy rzeczywiste i dodatnie parametry pomocnicze

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)}, \quad (24.99)$$

i zamiast równań (24.98) mamy teraz

$$(|x| > a) : \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (24.100a)$$

$$(|x| < a) : \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + K^2 \psi(x) = 0. \quad (24.100b)$$

Oba równania są znanego typu i mają rozwiązania w postaci fal płaskich (stany rozproszeniowe)

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = Ce^{iKx} + De^{-iKx}, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x > a, \end{cases} \quad (24.101)$$

Natrafiamy tu na pierwszy problem związany z falami płaskimi. Warunki zszycia (ciągłyści) funkcji falowych prowadzą do czterech równań (funkcje i pochodne, ciągłość w dwóch punktach). Funkcje (24.101) zaś (w najogólniejszej postaci) zawierają aż sześć stałych, więc co najmniej dwie z nich nie mogą być wyznaczone. Druga trudność to oczywiście nienormowalność fal płaskich. Aby jednak nie komplikować sobie życia pakietami falowymi pozostaniemy przy falach płaskich.

Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w rozdziale 3, w obszarze I ($x < -a$) fala Ae^{ikx} nadbiega z lewa i biegnie w prawo, jest to więc fala padająca, której według formuły (3.21) odpowiada prąd prawdopodobieństwa

$$J_{pad} = \frac{\hbar k}{m} |A|^2. \quad (24.102)$$

Współczynnik A będący miarą liczby cząstek padających uznamy za znany. Analogicznie, w tymże obszarze, fala Be^{-ikx} biegnie z prawa na lewo (w kierunku malejących x), jest to więc fala odbita. Odpowiada jej strumień prawdopodobieństwa

$$J_{odb} = - \frac{\hbar k}{m} |B|^2, \quad (24.103)$$

co wynika z relacji (3.22). Z intuicyjnych – fizycznych – przesłanek oczekujemy, że w obszarze III ($x > a$) będzie obecna jedynie fala przechodząca, biegnąca z lewa na prawo, a zatem jedynie fala typu e^{ikx} . Prowadzi to do wniosku, że fali typu e^{-ikx} w obszarze III nie powinno być, a więc $G = 0$. W obszarze III pozostaje więc fala przechodząca Fe^{ikx} , której odpowiada prąd prawdopodobieństwa

$$J_{przech} = \frac{\hbar k}{m} |F|^2, \quad (24.104)$$

Zanim pójdziemy dalej, zwróćmy uwagę, że wektory falowe wszystkich trzech dyskutowanych fal mają jeden i ten sam wektor falowy k . Nie zawsze tak być musi. Tutaj wynika

to stąd, że w obszarach I i III energia potencjalna cząstki jest jednakowa i równa zero. Wobec tych uwag, badana funkcja falowa ma postać zmodyfikowaną

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < -a, \\ \psi_{II}(x) = Ce^{iKx} + De^{-iKx}, & |x| < a, \\ \psi_{III}(x) = Fe^{ikx}, & x > a, \end{cases} \quad (24.105)$$

gdzie amplituda A jest znana, zaś B, C, D i E musimy w zasadzie obliczyć. Postapimy jednak nieco inaczej. A mianowicie zdefiniujemy współczynniki

$$R = \frac{|J_{odb}|}{|J_{pad}|} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad T = \frac{|J_{przech}|}{|J_{pad}|} = \frac{|F|^2}{|A|^2}, \quad (24.106)$$

przy czym drugie równości wynikają z podstawienia relacji (24.102)–(24.104). Można powiedzieć, że współczynniki te przedstawiają odpowiednio stosunek liczby częstek odbitych do liczby częstek padających i stosunek liczby częstek przechodzących do ilości częstek padających. Współczynniki R i T nazwiemy

- R – współczynnik odbicia (*ang. reflection*),
- T – współczynnik przejścia (*transmisji*) (*ang. transmission*).

Główym celem naszych rozważań będzie obliczenie właśnie tych współczynników. Wybierając omówiony sposób opisu i koncentrując się na obliczeniach współczynników R i T tracimy probabilistyczną interpretację funkcji falowej. Funkcji nieunormowanych nie wolno nam interpretować jako amplitudy gęstości prawdopodobieństwa. Nie możemy więc, na przykład, całkować $|\psi_{II}(x)|^2$ w celu otrzymania prawdopodobieństwa znalezienia cząstki wewnątrz studni. Takie postępowanie (przy wybranej metodzie interpretacyjnej) byłoby bez sensu.

Obliczenia R i T

Przystępujemy więc do obliczeń amplitud B , i F w zależności od A . Współczynniki (amplitudy) C i D są nam niepotrzebne. Poszukiwane amplitudy znajdziemy zszuwając funkcje (24.105)) i ich pochodne w punktach $x = \pm a$. Konstruujemy więc odpowiednie równania.

1. Ciągłość w $x = -a$, tj. $\psi_I(-a) = \psi_{II}(-a)$:

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{-iKa} + De^{iKa}, \quad (24.107)$$

2. Ciągłość pochodnych w $x = -a$, tj. $\psi'_I(-a) = \psi'_{II}(-a)$:

$$ikAe^{-ika} - ikBe^{ika} = iKCe^{-iKa} - iKDe^{iKa}. \quad (24.108)$$

3. Ciągłość w $x = a$, tj. $\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a)$:

$$Ce^{iKa} + De^{-iKa} = Fe^{ika}, \quad (24.109)$$

4. Ciągłość pochodnych w $x = a$, tj. $\psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a)$:

$$iKCe^{iKa} - iKDe^{-iKa} = ikFe^{ika} \quad (24.110)$$

Równania (24.107)–(24.110) to układ równań, który mamy rozwiązać względem B i F . W zasadzie rozwiązanie układu czterech równań z czterema niewiadomymi nie stanowi problemu. Naszkicujemy jednak tok rozwiązań, aby uzyskane wyniki miały, jak najprostszą i możliwie wygodną do dyskusji, postać.

Najpierw badamy równania (24.109) i (24.110), aby obliczyć z nich (niepotrzebne nam) amplitudy C i D . Wygodnie jest pomnożyć przedtem równanie (24.109) przez K . Mamy wtedy parę równań

$$\begin{aligned} KCe^{iKa} + KDe^{-iKa} &= KFe^{ika}, \\ KCe^{iKa} - KDe^{-iKa} &= kFe^{ika}. \end{aligned} \quad (24.111)$$

Równania te dodajemy i odejmujemy stronami i wyliczamy amplitudy C i D . Wyniki są następujące

$$C = \frac{F}{2} \left(1 + \frac{k}{K}\right) e^{ika-iKa}, \quad D = \frac{F}{2} \left(1 - \frac{k}{K}\right) e^{ika+iKa}, \quad (24.112)$$

Kolejny etap rozwiązań omawianego układu równań polega na wykorzystaniu równań (24.107) i (24.108), do których podstawiamy obliczone amplitudy C i D dostając

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= \frac{F}{2} \left(1 + \frac{k}{K}\right) e^{ika-2iKa} + \frac{F}{2} \left(1 - \frac{k}{K}\right) e^{ika+2iKa}, \\ kAe^{-ika} - kB e^{ika} &= \frac{F}{2} (K+k) e^{ika-2iKa} - \frac{F}{2} (K-k) e^{ika+2iKa}, \end{aligned} \quad (24.113)$$

Przekształcenie polegające na zastąpieniu funkcji wykładniczych $e^{\pm 2iKa}$ odpowiednimi funkcjami trygonometrycznymi prowadzi do układu równań

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Fe^{ika} \cos 2Ka - \frac{ik}{K} Fe^{ika} \sin 2Ka, \\ Ae^{-ika} - Be^{ika} &= Fe^{ika} \cos 2Ka - \frac{iK}{k} Fe^{ika} \sin 2Ka. \end{aligned} \quad (24.114)$$

Dodając stronami równania (24.114) łatwo obliczamy amplitudę F w zależności od A

$$F = \frac{Ae^{-2ika}}{\cos 2Ka - \frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K}\right) \sin 2Ka}. \quad (24.115)$$

Odejmując stronami równania (24.114) wyliczamy B w zależności od F , które następnie wyrażamy poprzez (24.115). W ten sposób otrzymujemy

$$B = \frac{\frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K}\right) \sin 2Ka}{\cos 2Ka - \frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K}\right) \sin 2Ka} \cdot Ae^{-2ika}. \quad (24.116)$$

Układ (24.107)–(24.110) jest więc rozwiązyany. Mając bowiem F możemy bez trudu z równań (24.112) obliczyć pozostałe amplitudy, to jest C i D .

Do znalezienia współczynników transmisji i odbicia potrzebujemy nie samych amplitud B i F , lecz ich modułów. Liczni obu wyrażeń nie są kłopotliwe. Mianownik zaś wymaga pewnej uwagi. Omówimy więc w skrócie sposób obliczenia

$$\begin{aligned} \left| \cos 2Ka - \frac{i}{2} \left(\frac{K}{k} + \frac{k}{K} \right) \sin 2Ka \right|^2 &= \cos^2 2Ka + \frac{1}{4} \left(\frac{K^2 + k^2}{kK} \right)^2 \sin^2 2Ka \\ &= \cos^2 2Ka + \left(1 + \frac{K^4 + k^4 - 2k^2K^2}{4k^2K^2} \right) \sin^2 2Ka \\ &= 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K} \right)^2 \sin^2 2Ka \end{aligned} \quad (24.117)$$

Obliczywszy kwadrat modułu mianownika wyrażeń (24.115) i (24.116) możemy wypisać kwadraty modułów amplitud B i F . Po podzieleniu ich przez $|A|^2$ otrzymamy współczynniki odbicia i transmisji

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K} \right)^2 \sin^2 2Ka}, \quad (24.118)$$

$$R = \frac{\frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K} \right)^2 \sin^2 2Ka}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{K}{k} - \frac{k}{K} \right)^2 \sin^2 2Ka}. \quad (24.119)$$

Współczynniki te, jak od razu widać, mają własność

$$R + T = 1, \quad (24.120)$$

która jest równoważna stwierdzeniu, że $|A|^2 = |B|^2 + |F|^2$. Jest to odzwierciedlenie warunku zachowania liczby cząstek. Liczba cząstek odbitych od studni (powracających w lewo) i przechodzących (oddalających się do $+\infty$) jest równa liczbie cząstek padających. Podkreślimy, że w sytuacji klasycznej wszystkie cząstki "pokonałyby" jamę potencjału i przeszły do $x = +\infty$. Sytuacja kwantowa jest więc istotnie różna od klasycznej.

Rezonanse

Obliczone współczynniki odbicia i transmisji mają jeszcze jedną ciekawą i ważną własność. Jeżeli spełniony jest warunek

$$\sin 2Ka = 0 \iff Ka = \frac{n\pi}{2}, \quad (24.121)$$

to wówczas ze wzorów (24.118) i (24.119) wynika, że $T = 1$ oraz $R = 0$. Sytuację taką, w której nie ma cząstek odbitych nazywamy *rezonansem*. W rezonansie wszystkie cząstki

padające z $x = -\infty$ "mijają" studnię i oddalają się do $x = +\infty$. Warunek (24.121), po wstawieniu K według definicji (24.99), daje

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)} = \frac{n\pi}{2a} \implies E_n^{rez} = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}. \quad (24.122)$$

Energie rezonansowe, po odpowiednim przecechowaniu skali energii pokrywają się z energiami stanów związanych w nieskończonej studni potencjalnej.

24.6.4 Rozpraszanie niskoenergetyczne

Rozpraszanie niskoenergetyczne zachodzi wtedy, gdy (dodatnia) energia cząstek padających jest znacznie mniejsza niż głębokość studni potencjalnej. Przyjmijmy więc, że zachodzą nierówności

$$E \ll V_0, \quad \text{lub równoważnie} \quad \frac{E}{V_0} \ll 1. \quad (24.123)$$

Posługując się tym założeniem ponownie omówimy powyższe rezultaty. Zauważmy przede wszystkim, że w konsekwencji warunku (24.123) mamy

$$\begin{aligned} \frac{K}{k} &= \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \approx \sqrt{\frac{V_0}{E}} \gg 1, \\ \frac{k}{K} &= \sqrt{\frac{E}{V_0 + E}} \approx \sqrt{\frac{E}{V_0}} \ll 1. \end{aligned} \quad (24.124)$$

Wobec tego w wyrażeniach dla współczynników transmisji i odbicia możemy zaniedbać składnik k/K w porównaniu z K/k . A zatem, w przypadku rozpraszania niskoenergetycznego mamy

$$T = \frac{1}{1 + \frac{K^2}{4k^2} \sin^2 2Ka}, \quad R = \frac{\frac{K^2}{4k^2} \sin^2 2Ka}{1 + \frac{K^2}{4k^2} \sin^2 2Ka}. \quad (24.125)$$

Iloraz $K^2/k^2 \gg 1$, więc na ogólny mianowniki powyższych formuł są duże. W szczególności, przy $E \rightarrow 0$, mamy $k^2 \rightarrow 0$, więc

$$T(E) \xrightarrow{E \rightarrow 0} 0, \quad R(E) \xrightarrow{E \rightarrow 0} 1, . \quad (24.126)$$

Gdy energia cząstek padających rośnie wówczas pojawiają się rezonanse. Jeśli $2Ka = n\pi$, wówczas $T(E_n^{rez}) = 1$ oraz $R(E_n^{rez}) = 0$. Rezonanse te odpowiadają energiom o wartościach

$$E_n^{rez} = -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}, \quad (24.127)$$

co, w tym przypadku warto przedyskutować bardziej szczegółowo.

Energie – dyskusja dodatkowa

Dla wygody dalszej dyskusji wprowadzimy parametr pomocniczy v , taki że

$$v = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} \in \mathbb{R}_+ \quad \Rightarrow \quad V_0 = \frac{v^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (24.128)$$

Energie rezonansowe (24.127) możemy więc zapisać jako

$$E_n^{rez} = (n^2 - v^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (24.129)$$

Rozważamy tu stany rozproszeniowe, dla częstek o dodatnich energiach, oznacza to, że musi być spełniony warunek

$$n > v. \quad (24.130)$$

Z drugiej strony, mówimy tu o rozpraszaniu niskoenergetycznym, w którym $E \ll V_0$, co trzeba pogodzić z żądaniem (24.130). W szczególności, musi też zachodzić $E_n^{rez} \ll V_0$, co pociąga za sobą

$$(n^2 - v^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \ll V_0 = v^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad (24.131)$$

gdzie wykorzystaliśmy (24.128) i (24.129). Z (24.131) oczywiście wynika, że

$$n^2 \ll 2v^2 \quad \Rightarrow \quad n \ll \sqrt{2}v. \quad (24.132)$$

Ponieważ również obowiązuje relacja (24.130), więc możemy napisać $n = [v] + p$, gdzie $[v]$ oznacza część całkowitą (*entier*) liczby $v \in \mathbb{R}_+$, zaś $p = 1, 2, \dots$, jest liczbą naturalną. Przy takiej notacji, zamiast (24.132) mamy

$$[v] + p \ll \sqrt{2}v \quad \Rightarrow \quad p \ll v \left(\sqrt{2} - \frac{[v]}{v} \right). \quad (24.133)$$

Iloraz $[v]/v$ jest mniejszy od jedności, lecz rzędu jedności, a zatem możemy napisać

$$\frac{p}{v} \ll \sqrt{2} - 1. \quad (24.134)$$

Warunek (24.134) można łatwo spełnić, jeśli

- $\mathbb{R}_+ \ni v \gg 1$, czyli gdy v jest dużą dodatnią liczbą rzeczywistą;
- $p \in \mathbb{N}$, jest jedną z pierwszych kilku (kilkunastu) liczb naturalnych.

Z powyższej dyskusji wynikają następujące wnioski.

1. Głębokość jamy jest duża, gdy v jest dużą (dodatnią) liczbą rzeczywistą, co w zestawieniu z (24.128) oznacza, że

$$V_0 \gg \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (24.135)$$

Nierówność ta mówi nam, co to znaczy, że głębokość jamy jest duża w porównaniu z energią częstek padających.

2. W rezonansie $n = [v] + p$, gdzie p jest ograniczone do co najwyżej kilkunastu pierwszych liczb naturalnych.

W konsekwencji możemy wyprowadzić przybliżone wyrażenie dla energii rezonansowych. Na podstawie (24.129) mamy

$$E_n^{rez} = (n - v)(n + v) \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = ([v] + p - v)([v] + p + v) \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}. \quad (24.136)$$

Zwróćmy uwagę, że teraz energie rezonansowe numeruje już liczba p . Ponieważ $p \ll v$, więc w przybliżeniu

$$E_p^{rez} = 2pv \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} = pv \frac{\pi^2 \hbar^2}{4ma^2}. \quad (24.137)$$

Podstawiając v z drugiej relacji (24.128) otrzymujemy energie rezonansowe jako

$$E_p^{rez} = p \frac{\pi \hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}}. \quad (24.138)$$

Stąd wynika, że pomiędzy dwoma kolejnymi rezonansami mamy odstęp energetyczny wynoszący

$$(\Delta E)^{rez} = E_{p+1}^{rez} - E_p^{rez} = \frac{\pi \hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}}. \quad (24.139)$$

Chcemy, aby nasze rozważania stosowały się przynajmniej dla kilku kolejnych rezonansów. Jednocześnie jednak mówimy o rozpraszaniu niskoenergetycznym. Energie przynajmniej kilku rezonansów muszą więc spełniać warunek $E \ll V_0$. Oznacza to, że odległości pomiędzy rezonansami także muszą być małe w porównaniu z V_0 . Powinien więc być spełniony dodatkowy warunek

$$\frac{\pi \hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}} \ll V_0 \quad \Rightarrow \quad V_0 a^2 \gg \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}, \quad (24.140)$$

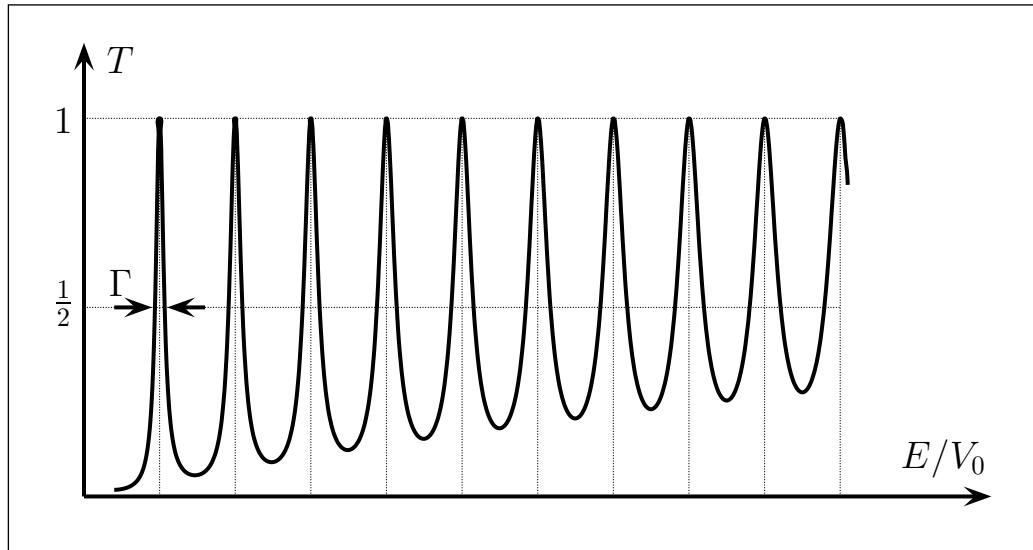
co jest zgodne z warunkiem (24.135) i potwierdza spójność naszych rozważań.

Zależność współczynnika transmisji od energii

Na mocy oznaczeń (24.99) współczynnik transmisji (24.125) możemy zapisać w postaci

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0 + E}{4E} \sin^2 \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right]}. \quad (24.141)$$

Jest on równy jedności w rezonansie, gdy argument sinusa jest wielokrotnością π . Poza rezonansami $T(E)$ dość szybko spada, bowiem mianownik ma wartość sporo większą od jedności. Współczynnik odbicia $R = 1 - T$ ma wtedy znaczącą wartość i większość częstek



Rys. 24.4: Zależność współczynnika transmisji $T = T(E)$ od energii ($E >$) cząstek padających dla rozpraszania niskoenergetycznego. Wykres przedstawia zależność przybliżoną. W okolicach $E = 0$ współczynnik transmisji powinien dążyć do zera. Wartość E/V_0 przebiega zakres od około 0.001 do 0.1. Inne parametry zostały tak dobrane, aby zapewnić przejrzystość rysunku.

padających ulega odbiciu, a stosunkowo niewiele przechodzi do $x = +\infty$. Jest to zasadniczo odmienne od analogicznej sytuacji klasycznej, w której wszystkie cząstki przechodziły do $x = +\infty$.

Zbadajmy dokładniej zachowanie $T(E)$. Jeszcze raz obliczmy odległość (w funkcji energii) pomiędzy dwoma kolejnymi rezonansami. Argumenty sinusa w (24.141) muszą różnić się o π . Zatem

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(V_0 + E_{p+1}^{rez} \right)} - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(V_0 + E_p^{rez} \right)} = \frac{\pi}{2a}, \quad (24.142)$$

co zapisujemy w postaci równoważnej

$$\sqrt{1 + \frac{E_{p+1}^{rez}}{V_0}} - \sqrt{1 + \frac{E_p^{rez}}{V_0}} = \frac{\pi \hbar}{2a} \sqrt{\frac{1}{2mV_0}}. \quad (24.143)$$

Ponieważ badamy rozpraszanie niskoenergetyczne ($E/V_0 \ll 1$), więc możemy pierwiastki po lewej rozwinać w szeregi, ograniczając się do wyrazów pierwszego rzędu. W ten sposób otrzymujemy

$$\left(1 + \frac{E_{p+1}^{rez}}{2V_0} \right) - \left(1 + \frac{E_p^{rez}}{2V_0} \right) \approx \frac{\pi \hbar}{2a} \sqrt{\frac{1}{2mV_0}}. \quad (24.144)$$

Wynika stąd, że odległość pomiędzy rezonansami wynosi

$$(\Delta E)^{rez} = E_{p+1}^{rez} - E_p^{rez} \approx \frac{\pi \hbar}{a} \sqrt{\frac{V_0}{2m}}, \quad (24.145)$$

co jest w pełni zgodne z oszacowaniem (24.139).

Szerokość rezonansów

Wykres zależności $T = T(E)$ sugeruje, że rezonanse są wąskie w porównaniu z odległościami pomiędzy nimi. Przeprowadźmy więc oszacowanie szerokości rezonansów, która na rysunku została oznaczona przez Γ . Wprowadźmy w tym celu pomocniczą funkcję

$$f(E) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \sin \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right], \quad (24.146)$$

za pomocą której współczynnik transmisji zapisujemy w postaci

$$T(E) = \frac{1}{1 + f^2(E)}. \quad (24.147)$$

W rezonansie wartość funkcji pomocniczej wynosi

$$f(E_p^{rez}) = 0, \quad (24.148)$$

bowiem argument sinusa jest wtedy wielokrotnością π . Dalszą dyskusję $T(E)$ prowadzimy rozwijając funkcję $f(E)$ w szereg Taylora dla energii $E = E_p^{rez} + \Delta E$, przy czym ograniczymy się do wyrazów pierwszego rzędu

$$f(E_p^{rez} + \Delta E) = f(E_p^{rez}) + \Delta E \cdot \frac{d f(E)}{dE} \Big|_{E=E_p^{rez}}. \quad (24.149)$$

W rezonansie pierwszy składnik znika i możemy $T(E)$ przybliżyć wzorem

$$T(E_p^{rez} + \Delta E) \approx \frac{1}{1 + \left(\Delta E \cdot \frac{d f(E)}{dE} \Big|_{E=E_p^{rez}} \right)^2}. \quad (24.150)$$

Współczynnik transmisji poza rezonansem spada do wartości $\frac{1}{2}$, jeśli

$$\left| \Delta E \cdot \frac{d f(E)}{dE} \Big|_{E=E_p^{rez}} \right| = 1, \quad (24.151)$$

co pozwoli nam obliczyć ΔE , a następnie szerokość rezonansu $\Gamma = 2\Delta E$. Na podstawie (24.146) obliczmy pochodną występującą w (24.151). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{d f(E)}{dE} \Big|_{E=E_p^{rez}} &= \frac{d}{dE} \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \sin \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right] \right\}_{E=E_p^{rez}} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2\sqrt{1+V_0/E}} \left(-\frac{V_0}{E^2} \right) \sin \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right] \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \cos \left[2a \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \right] \right. \\ &\quad \left. \times 2a \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(V_0 + E)}} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \right\}_{E=E_p^{rez}}. \end{aligned} \quad (24.152)$$

Pierwszy składnik znika, bowiem w rezonansie argument sinusa jest wielokrotnością π . Jednocześnie cosinus tegoż argumentu wynosi ± 1 . Zatem po uproszczeniu dostajemy

$$\begin{aligned} \frac{d f(E)}{dE} \bigg|_{E=E_p^{rez}} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0 + E}{E}} \cdot (\pm 1) \cdot \frac{2ma}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m(V_0 + E)}} \bigg|_{E=E_p^{rez}} \\ &= \pm \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E_p^{rez}}}. \end{aligned} \quad (24.153)$$

Wstawiając moduł obliczonej pochodnej do (24.151) wyliczamy ΔE i dostajemy

$$\Delta E = \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} = \frac{\hbar^2}{ma} \sqrt{\frac{2mE_p^{rez}}{\hbar^2}} = \frac{\hbar^2}{ma} k_p^{rez}. \quad (24.154)$$

Szerokość rezonansu wynosi więc

$$\Gamma_p = 2\Delta E = \frac{2\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} = \frac{2\hbar^2}{ma} k_p^{rez}, \quad (24.155)$$

gdzie możemy podstawić energię E_p^{rez} według wzoru (24.138). Szerokość rezonansów rośnie więc wraz z energią, co przynajmniej jakościowo widać na rysunku 24.4. Zauważmy, że stosunek szerokości rezonansów do odległości między nimi wynosi

$$\frac{\Gamma_p}{(\Delta E)^{rez}} = \frac{2\hbar}{a} \sqrt{\frac{2E_p^{rez}}{m}} \cdot \frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{V_0}} = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{E_p^{rez}}{V_0}} \ll 1, \quad (24.156)$$

bowiem rozważamy tu rozpraszanie niskoenergetyczne. Widzimy, że rezonanse są rzeczywiście znacznie węższe niż odległości między nimi.

24.7 Cząstka swobodna i pakiet falowy

Ponownie rozważymy problem jednowymiarowy (uogólnienie do trzech wymiarów nie jest trudne). Omawiamy cząstkę (bezspinową, o masie m) swobodną, nie oddziałującą z niczym. Jej energia potencjalna $V(x) = 0$. W rozdziale 3 omawialiśmy ruch takiej cząstki, której odpowiada funkcja falowa (dla ustalenia uwagi biegnąca z lewa na prawo) o postaci fali płaskiej

$$\psi(x, t) = C e^{ikx - i\omega t}, \quad (24.157)$$

spełniająca pełne (jednowymiarowe) równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t). \quad (24.158)$$

przy czym energia $E = \hbar\omega$ i pęd $p = \hbar k$ są związane warunkiem

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (24.159)$$

Fale płaskie są jednak nienormowalne. Jednym ze sposobów ominięcia tej trudności jest rozważanie pakietów falowych.

24.7.1 Pakiet falowy

Ogólna dyskusja pakietu jednowymiarowego

Kłopot z normowaniem fali płaskiej wynika stąd, że fala taka rozciąga się w całej przestrzeni. Pakiet falowy, rozumiany intuicyjnie, to taka superpozycja fal płaskich, która jest ograniczona (zlokalizowana) przestrzennie. Superpozycji takiej dokonamy, zauważając, że w fali płaskiej (24.157) liczba k (a zatem i $\omega(k) = \hbar k^2 / 2m$) pełni rolę parametru. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera (równania liniowego, dla którego suma rozwiązań jest też rozwiązaniem) może być więc przedstawione pakietem falowym o postaci

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk C(k) e^{ikx - i\omega t}, \quad (24.160)$$

gdzie funkcja $C(k)$ zastępuje stałą C z równania (24.157). Podstawiając ten pakiet do równania Schrödingera (24.158) stwierdzamy, że pakiet spełnia je pod warunkiem, że dla każdego $k \in \mathbb{R}$ spełniony jest warunek

$$\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = 0. \quad (24.161)$$

Jest to znany nam już związek dyspersyjny, który oczywiście uznajemy za nadal obowiązujący.

Ze wzoru (24.160) wynika, że w chwili początkowej $t = t_0 = 0$ mamy

$$\psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk C(k) e^{ikx}, \quad (24.162)$$

a więc funkcja $C(k)$ jest transformatą Fouriera początkowej funkcji falowej. Na mocy teorii transformacji Fouriera możemy więc napisać

$$C(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, 0) e^{-ikx}. \quad (24.163)$$

Pakiet falowy wprowadziliśmy po to, aby uniknąć problemów z normalizacją, na które natknęliśmy się przy falach płaskich. Chcemy więc, aby $\psi(x, t)$ dana w (24.160) była "porządną" funkcją falową. Chcemy więc, aby całka

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2, \quad (24.164)$$

była skończona. Zbadajmy, jak całka $I[\psi]$ wiąże się z funkcją $C(k)$ określającą pakiet. Do (24.164) wstawiamy dwukrotnie pakiet (24.160)

$$\begin{aligned} I[\psi] &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dk C^*(k) e^{-ikx+i\omega(k)t} \int_{-\infty}^{\infty} dk' C(k') e^{ik'x-i\omega(k')t} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' C^*(k) C(k') e^{i[\omega(k)-i\omega(k')]t} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k'-k)x}. \end{aligned} \quad (24.165)$$

Całka po dx produkuje (jak wiadomo z teorii dystrybucji) $2\pi\delta(k' - k)$. W rezultacie, całka po dk' staje się trywialna i otrzymujemy

$$I[\psi] = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk |C(k)|^2. \quad (24.166)$$

A zatem widzimy, że pakiet falowy $\psi(x, t)$ jest normowalną funkcją falową, jeśli tylko jego profil $C(k)$ jest funkcją całkowalną w kwadracie. Co więcej, warunek (24.166) jest spełniony dla dowolnej chwili czasu (prawa strona nie zależy od t , więc i lewa też nie). Wystarczy więc, że pakiet początkowy $\psi(x, 0)$ będzie normowalny.

Nie ma przeszkód, aby dalej prowadzić ogólne i abstrakcyjne rozwiązania. Lepiej jednak omówić konkretny przykład, tzw. pakiet gaussowski.

24.7.2 Pakiet gaussowski

Jak już powiedzieliśmy, pakiet falowy kojarzymy z obiektem dobrze zlokalizowanym przestrzennie. Założmy, że w chwili początkowej $t_0 = 0$, cząstka została tak przygotowana, że jej funkcja falowa miała postać

$$\psi(x, 0) = A \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0x\right). \quad (24.167)$$

Stałą A wyznaczamy z warunku normowania do jedności

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, 0)|^2 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) = |A|^2 a \sqrt{\pi} \\ \implies A &= \left(\frac{1}{a^2 \pi}\right)^{1/4}, \end{aligned} \quad (24.168)$$

gdzie fazę liczby A przyjęliśmy równą zero. Tak przygotowana funkcja falowa

$$\psi(x, 0) = \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2a} + ik_0x\right), \quad (24.169)$$

odpowiada gęstości prawdopodobieństwa

$$\rho(x, 0) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right). \quad (24.170)$$

Jest to oczywiście profil gaussowski o maksymum w punkcie $x = 0$ i o szerokości

$$\Delta x = a. \quad (24.171)$$

Profil gaussowski szybko zanika gdy $|x|$ rośnie. Możemy więc uznać, że początkowy pakiet falowy $\psi(x, 0)$ jest rzeczywiście dobrze zlokalizowany w otoczeniu $x = 0$. Obliczmy jeszcze gęstość prądu prawdopodobieństwa dla chwili początkowej

$$\begin{aligned} J(x, 0) &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x, 0) \frac{\partial \psi(x, 0)}{\partial x} - \psi(x, 0) \frac{\partial \psi^*(x, 0)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} 2ik_0 |A|^2 \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x, 0). \end{aligned} \quad (24.172)$$

Możemy więc powiedzieć, że "chmura" prawdopodobieństwa (w chwili $t_0 = 0$) porusza się z prędkością

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}, \quad (24.173)$$

gdzie $p_0 = \hbar k_0$ kojarzymy ze (średnim) pędem cząstki (czy może lepiej z odpowiednikiem klasycznego pędu cząstki, trzeba bowiem zachować daleko posuniętą ostrożność przy doszukiwaniu się analogii klasycznych). Nieco wyprzedzając tok wykładu, możemy powiedzieć, że wartość oczekiwana pędu cząstki (w chwili $t_0 = 0$) dana jest całką

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, 0) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, 0), \quad (24.174)$$

która po obliczeniach daje $\langle p \rangle = \hbar k_0$, potwierdzając tym samym powyższy wniosek. Sens fizyczny i sposoby obliczeń wartości oczekiwanych dla różnych wielkości fizycznych omówimy później. Poprzestaniemy tu na stwierdzeniu, że bardziej formalna analiza potwierdza, że średni pęd cząstki opisywanej pakietem falowym $\psi(x, 0)$ wynosi $\langle p \rangle = p_0 = \hbar k_0$. Podkreślimy jednak, że $\langle p \rangle$ jest wartością oczekiwana (średnia) pędu cząstki, a to nie jest to samo co pęd rozumiany w sensie mechaniki klasycznej.

Znając już podstawowe własności pakietu obliczymy jego profil $C(k)$. Na podstawie formuł (24.163) i (24.167) otrzymujemy więc

$$C(k) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{a^2\pi} \right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2} + i(k_0 - k)x\right]. \quad (24.175)$$

Całka tu występująca jest znana z tablic, a mianowicie wynosi

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha y^2 + \beta y} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(\frac{\beta^2}{4\alpha}\right). \quad (24.176)$$

A zatem, po dopasowaniu oznaczeń dostajemy

$$C(k) = \left(\frac{a^2}{4\pi^3}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{1}{2}a^2(k_0 - k)^2\right], \quad (24.177)$$

Pęd cząstki związany jest z liczbą (wektorem falowym) wzorem $p = \hbar k$, więc profil $C(k)$, a ściślej

$$|C(k)|^2 = \left(\frac{a^2}{4\pi^3}\right)^{1/2} \exp\left[-a^2(k_0 - k)^2\right], \quad (24.178)$$

możemy interpretować jako rozkład prawdopodobieństwa tego, że (w chwili początkowej $t_0 = 0$) pęd cząstki wynosi $p = \hbar k$. Dlatego właśnie, mówiąc o ruchu pakietu z prędkością v_0 przypominaliśmy o ostrożności. Nie ma przeszkoły w przypisaniu prędkości pakietowi (jego centrum), ale to wcale nie to samo co pęd cząstki, którego rozkład prawdopodobieństwa opisuje profil (24.177). Maksimum rozkładu przypada w $k = k_{max} = k_0$ i odpowiada wartości średniej pędu, jakiej oczekujemy na podstawie powyższych rozważań. Rozmycie pędu (szerokość profilu $|C(k)|^2$) wynosi

$$\Delta p = \hbar \Delta k = \frac{\hbar}{a}. \quad (24.179)$$

Zwróćmy uwagę, że stąd i z (24.171) wynika

$$\Delta x \Delta p = \hbar \Delta k \Delta x = \hbar, \quad (24.180)$$

co stanowi intuicyjne (nieścisłe) wyprowadzenie zasady nieoznaczoności położenie–pęd. Nie możemy jednocześnie określić położenia i pędu cząstki z dowolną dokładnością. Zasada nieoznaczoności (24.180) orzeka, że określając jedną z tych wielkości (np. położenie przez zwężanie pakietu, czyli przez zmniejszanie parametru a) powodujemy automatyczne zwiększenie rozmycia drugiej z nich (np. Δp rośnie wtedy jak $1/a$). I na odwrót, poszerzając pakiet (a maleje) zwiększamy Δx , czyli możemy powiedzieć, że położenie cząstki się rozmywa – staje się coraz bardziej nieokreślone – cząstka się delokalizuje. Natomiast rozmycie pędu będzie maleć, pęd cząstki będzie coraz lepiej określony. W granicy $a \rightarrow \infty$, pakiet falowy przechodzi w falę płaską, cząstka ma dobrze określony pęd, lecz jednocześnie $\Delta x \rightarrow \infty$ – przestajemy cokolwiek wiedzieć o położeniu cząstki. Fakty te nie mają nic wspólnego z dokładnością przyrządów pomiarowych. Jest własność natury, zasadniczo różniąca świat mechaniki kwantowej od świata klasycznego. Nadmienmy jeszcze, że ścisłe wyprowadzenie zasady nieoznaczoności będzie przedmiotem oddzielnych rozważań.

24.7.3 Ewolucja pakietu gaussowskiego

Mamy więc w ręku wszystkie dane, aby zbadać ewolucję pakietu falowego w czasie. Wynika ona z formuły (24.160), do której wstawiamy $C(k)$ według (24.177) oraz $\omega(k)$. A zatem, dla $t > 0$ otrzymujemy

$$\psi(x, t) = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp \left[-\frac{a^2}{2} (k - k_0)^2 + ikx - \frac{i\hbar k^2}{2m} t \right]. \quad (24.181)$$

Obliczenie tej całki i doprowadzenie jej do czytelnej postaci, choć koncepcyjnie proste, są dość żmudne i wymagają wielu przekształceń. Uporządkujmy najpierw wykładnik

$$\begin{aligned} w &= -\frac{a^2}{2} (k^2 - 2kk_0 + k_0^2) + ikx - \frac{i\hbar t}{2m} k^2 \\ &= -k^2 \left(\frac{a^2}{2} + \frac{i\hbar t}{2m} \right) + k (a^2 k_0 + ix) - \frac{k_0^2 a^2}{2} = -\alpha k^2 + \beta k - \frac{1}{2} k_0^2 a^2, \end{aligned} \quad (24.182)$$

gdzie wprowadziliśmy oczywiste tymczasowe oznaczenia. Z (24.181) mamy teraz

$$\psi(x, t) = \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} k_0^2 a^2 \right) \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\alpha k^2 + \beta k}, \quad (24.183)$$

a to jest całka postaci (24.176). Wobec tego (w/g oznaczeń z (24.182)) mamy

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} k_0^2 a^2 \right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp \left(\frac{\beta^2}{4\alpha} \right) \\ &= \frac{aA}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\pi}{\frac{a^2}{2} + \frac{i\hbar t}{2m}} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} k_0^2 a^2 + \frac{(a^2 k_0 + ix)^2}{4 \left(\frac{a^2}{2} + \frac{i\hbar t}{2m} \right)} \right] \\ &= \frac{A}{\sqrt{1 + i\sigma t}} \exp \left[-\frac{1}{2} k_0^2 a^2 + \frac{(a^2 k_0 + ix)^2}{2a^2(1 + i\sigma t)} \right], \end{aligned} \quad (24.184)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$\sigma = \frac{\hbar}{ma^2}. \quad (24.185)$$

Trzeba znów uporządkować wykładnik w eksponencie wyrażenia (24.184).

$$w' = -\frac{1}{2} k_0^2 a^2 + \frac{k_0^2 a^4 + 2ik_0 x a^2 - x^2}{2a^2(1 + i\sigma t)} = \frac{-x^2 + 2ik_0 x a^2 - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)}. \quad (24.186)$$

W liczniku można dodać i odjąć ten sam składnik.

$$\begin{aligned} w' &= \frac{-x^2 + ik_0 x (2a^2 + 2a^2 i\sigma t) - ik_0 x \cdot 2a^2 i\sigma t - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)} \\ &= ik_0 x + \frac{-x^2 + 2k_0 x a^2 \sigma t - i\sigma t k_0^2 a^4}{2a^2(1 + i\sigma t)} \end{aligned} \quad (24.187)$$

I dalej, znów dodajemy i odejmujemy w liczniku

$$\begin{aligned}
 w' &= ik_0x + \frac{-x^2 + 2k_0xa^2\sigma t - k_0^2a^4\sigma^2t^2 + k_0^2a^4\sigma^2t^2 - i\sigma t k_0^2a^4}{2a^2(1+i\sigma t)} \\
 &= ik_0x + \frac{-(x - k_0a^2\sigma t)^2 - i\sigma t k_0^2a^4 - k_0^2a^4(i\sigma t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)} \\
 &= ik_0x - \frac{(x - k_0a^2\sigma t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)} - \frac{1}{2}i\sigma t k_0^2a^2.
 \end{aligned} \tag{24.188}$$

Porównując ten wynik z poprzednio wprowadzonymi oznaczeniami, zauważamy, że

$$\begin{aligned}
 k_0a^2\sigma &= k_0a^2 \frac{\hbar}{ma^2} = \frac{\hbar k_0}{m} = v_0, \\
 \frac{1}{2}\sigma k_0^2a^2 &= \frac{1}{2}v_0k_0 = \frac{\hbar k_0^2}{2m} = \omega_0.
 \end{aligned} \tag{24.189}$$

Wreszcie doprowadzamy wykładnik z równania (24.184) do postaci końcowej

$$w' = ik_0x - i\omega_0t - \frac{(x - v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}, \tag{24.190}$$

która podstawiamy do wyjściowej formuły. A zatem, pakiet falowy dla chwil $t > 0$ dany jest wzorem

$$\psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{1+i\sigma t}} e^{ik_0x-i\omega_0t} \exp\left[-\frac{(x - v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right]. \tag{24.191}$$

Można jeszcze pozbyć się "zespoloności" z współczynnika normalizacyjnego. W tym celu zapiszmy liczbę zespoloną w postaci wykładniczej

$$1 + i\sigma t = \sqrt{1 + \sigma^2 t^2} e^{2i\theta(t)}, \quad \text{gdzie} \quad \operatorname{tg} 2\theta(t) = \sigma t = \frac{\hbar t}{ma^2}. \tag{24.192}$$

Uwzględniając wartość współczynnika A z (24.168) zapisujemy nasz pakiet jako

$$\psi(x, t) = \left(\frac{1}{a^2\pi}\right)^{1/4} \frac{e^{-i\theta(t)}}{(1 + \sigma^2 t^2)^{1/4}} e^{ik_0x-i\omega_0t} \exp\left[-\frac{(x - v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right], \tag{24.193}$$

co stanowi finalną postać ewoluującej w czasie funkcji falowej – pakietu falowego.

Własności ewoluującego pakietu gaussowskiego

Mając już gotową postać pakietu falowego możemy obliczyć gęstość prawdopodobieństwa w funkcji czasu. Z (24.193) od razu dostajemy

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 (1 + \sigma^2 t^2)}} \exp\left[-\frac{(x - v_0t)^2}{a^2(1 + \sigma^2 t^2)}\right]. \tag{24.194}$$

Zbadajmy normowanie pakietu dla dowolnej chwili czasu, tj. spełnienie warunku

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 (1 + \sigma^2 t^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{(x - v_0 t)^2}{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} \right]. \quad (24.195)$$

Zamiana zmiennych $y = x - v_0 t$ i oznaczenie $a^2 (1 + \sigma^2 t^2) = b^2$ sprowadza powyższy warunek do całki

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) = \frac{1}{b \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left(-\frac{y^2}{b^2} \right), \quad (24.196)$$

co na mocy (24.176) daje

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) = \frac{1}{b \sqrt{\pi}} \sqrt{\pi b^2} = 1, \quad (24.197)$$

a więc pakiet falowy raz unormowany pozostaje zawsze unormowany. Ewolucja zgodna z równaniem Schrödingera nie zmienia normowania funkcji falowej.

Aby dalej omówić własności pakietu falowego obliczymy gęstość prądu prawdopodobieństwa. Potrzebujemy do tego pochodnej $\partial \psi(x, t) / \partial x$. Pakiet jest opisany funkcją wykładniczą, więc różniczkowanie jest proste. Z (24.193) otrzymujemy

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = \psi(x, t) \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right). \quad (24.198)$$

Obliczenie prądu prawdopodobieństwa jest więc proste

$$\begin{aligned} J(x, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - \psi(x, t) \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} |\psi(x, t)|^2 \left[\left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 + i\sigma t)} \right) - \left(-ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2 (1 - i\sigma t)} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} |\psi(x, t)|^2 \left[2ik_0 + 2i \operatorname{Im} \left(\frac{x - v_0 t}{a^2 (1 - i\sigma t)} \right) \right] \end{aligned} \quad (24.199)$$

Proste przekształcenia liczb zespolonych prowadzą do

$$J(x, t) = \frac{\hbar k_0}{m} |\psi(x, t)|^2 \left[1 + \frac{(x - v_0 t) \sigma t}{k_0 a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} \right]. \quad (24.200)$$

24.7.4 Dyskusja

Pakiet falowy wyobrażamy sobie jako swego rodzaju "chmurę" gęstości prawdopodobieństwa daną wzorem (24.194), tj.

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 (1 + \sigma^2 t^2)}} \exp \left[-\frac{(x - v_0 t)^2}{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} \right]. \quad (24.201)$$

Wyobrażamy sobie, że chmura ta porusza się wraz z cząstką. Istotnie, powyższa formuła upoważnia do takiego intuicyjnego spojrzenia, bowiem maksimum rozkładu

$$x_{max} = v_0 t = \frac{\hbar k_0}{m} t, \quad (24.202)$$

przesuwa się z prędkością $v_0 = p_0/m$, czyli z taką jakiej byśmy oczekiwali dla cząstki o pędzie p_0 . Przypominamy jednak, że $\rho(x, t)$ mówi o tym jaka jest gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w otoczeniu punktu x , a nie o tym gdzie znajduje się cząstka. Co więcej, ze wzoru (24.201) widzimy, że rozkład prawdopodobieństwa przygotowany jako gaussowski, pozostaje takim dla wszystkich innych chwil czasu. Jego szerokość wynosi

$$a' = a \sqrt{1 + \sigma^2 t^2} = a \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{ma^2}\right)^2 t^2}, \quad (24.203)$$

a więc rośnie wraz z upływem czasu. Mówimy, że pakiet ulega rozmyciu – poszerza się (choć cały czas pozostaje unormowany). Ruch pakietu nie jest więc prosty, co jeszcze lepiej widać z wyrażenia (24.200) dla prądu prawdopodobieństwa. Oznaczmy $x = x_{max} + y$, gdzie y ujemne odpowiada "tyłowi" pakietu, zaś y dodatnie jego "przodowi". Biorąc pod uwagę (24.202), z (24.200) otrzymujemy

$$J(x_{max} + y, t) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x_{max} + y, t) \left(1 + \frac{y\sigma t}{k_0 a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} \right). \quad (24.204)$$

Wynika stąd, że dla centrum pakietu (gdzie $y = 0$) mamy

$$J(x_{max}, t) = \frac{\hbar k_0}{m} \rho(x_{max}, t). \quad (24.205)$$

co dodatkowo "uprawomocnia" nasz wniosek, że centrum pakietu porusza się z klasyczną prędkością $v_0 = p_0/m = \hbar k_0/m$.

Dyskusja części pakietu "z tyłu" ($y < 0$) i "z przodu" ($y > 0$) jest trudniejsza, bowiem w (24.204) zależność od y siedzi zarówno w gęstości ρ , jak i w nawiasie. Nietrudno widzieć, że część tylnej pakietu ($y < 0$) porusza się wolniej, bowiem zarówno $\rho(x, t)$ jest mniejsze niż $\rho(x_{max}, t)$, jak i wyrażenie w nawiasie jest mniejsze od jedności. Podobny wniosek dotyczy i przodu pakietu, choć trudniej go wykazać. Rzecz w tym, że $\rho(x, t)$ szybko maleje, gdy tylko oddalamy się od maksimum – centrum pakietu.

Rozmywanie się pakietu jest o tyle efektem oczywistym, że w chwili początkowej rozmycie pędu wynosiło $\Delta p = \hbar/a$. A więc w skład początkowego pakietu wchodziły fale opowiadające pędem mniejszym niż $p_0 = \hbar k$, jak i większym. Wraz z upływem czasu, te pierwsze "zostają w tyle", a drugie "wyprzedzają" pakiet, który w rezultacie musi się poszerzać – ulegać rozmyciu.

* * * * *

Rozdział 25

Stacjonarne równanie Schrödingera

* * * * *

Rozdział 26

Podstawy formalizmu mechaniki kwantowej

26.1 Wartości oczekiwane i dyspersje dla stanu superponowanego

26.1.1 Założenia wstępne

W rozdziale 4 wykazaliśmy twierdzenie (4.100) mówiące, że dla funkcji falowej układu fizycznego będącej stanem własnym obserwabli \hat{A} dyspersja wielkości fizycznej, której odpowiada \hat{A} , znika. Jesli zaś stan układu jest superpozycją stanów własnych \hat{A} , to wtedy $\sigma^2(a) \neq 0$.

Fakty te omówimy teraz na przykładzie energii. Niech funkcje $\varphi_1(\vec{r})$ oraz $\varphi_2(\vec{r})$ będą stanami własnymi hamiltonianu (niezależnego od czasu) układu fizycznego

$$\hat{H}\varphi_k(\vec{r}) = E_k \varphi_k(\vec{r}), \quad k = 1, 2, \quad E_1 \neq E_2. \quad (26.1)$$

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, więc jego stany własne są ortogonalne i unormowane

$$\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \int d^3r \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) = \delta_{jk}. \quad (26.2)$$

Niech teraz funkcja falowa rozważanego układu będzie superpozycją

$$\psi(\vec{r}, t) = \beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1(\vec{r}) + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2(\vec{r}), \quad (26.3)$$

gdzie oznaczyliśmy $\omega_k = E_k/\hbar$. Jest to więc superpozycja stanów stacjonarnych (patrz (3.10)). Współczynniki są tak dobrane, aby

$$|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1. \quad (26.4)$$

Funkcja falowa ψ jest więc (zgodnie z (2.29)) unormowana. Gęstość prawdopodobieństwa $|\psi|^2$ wynosi

$$\begin{aligned} |\psi|^2 &= \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \\ &= |\beta_1|^2 |\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\beta_2|^2 |\varphi_2(\vec{r})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \beta_1^* \beta_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) \right\}, \end{aligned} \quad (26.5)$$

co obliczyliśmy identycznie jak w (2.33). Gęstość ta zawiera, jak należało oczekiwać, człon interferencyjny zależny od czasu poprzez różnicę faz składników superpozycji. Całkując wyrażenie (26.5)) po całym zakresie zmienności argumentu \vec{r} uzyskamy jedynkę (normowanie), bowiem funkcje φ_k są ortonormalne.

Celem naszych dalszych rozważań jest obliczenie dyspersji energii

$$\sigma^2(E) = \langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle^2. \quad (26.6)$$

a więc najpierw musimy obliczyć potrzebne elementy macierzowe hamiltonianu (wartości oczekiwane).

26.1.2 Obliczenia elementów macierzowych

W zasadzie $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ możemy wypisać bez obliczeń. Wystarczy uzmysłowić sobie, że amplitudy β_k są amplitudami prawdopodobieństwa tego, że w wyniku pomiaru energii otrzymamy wartości równe E_k . Wobec tego od razu mamy

$$\langle E \rangle = |\beta_1|^2 E_1 + |\beta_2|^2 E_2. \quad (26.7)$$

Sprawdzimy jednak (dla ćwiczenia rachunkowego) ten wynik. Z definicji wartości oczekiwanej

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \left\langle \left(\beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1 + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2 \right) | \hat{H} | \left(\beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1 + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2 \right) \right\rangle \\ &= |\beta_1|^2 \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + \beta_1^* \beta_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle \\ &\quad + \beta_1 \beta_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle + |\beta_2|^2 \langle \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \rangle. \end{aligned} \quad (26.8)$$

Z ortonormalnością stanów własnych hamiltonianu wynika, że

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_k \rangle = E_k \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = E_k \delta_{jk}, \quad (26.9)$$

więc człony mieszane w (26.8) znikają i dostajemy

$$\langle E \rangle = |\beta_1|^2 E_1 + |\beta_2|^2 E_2, \quad (26.10)$$

co jest oczywiście zgodne z wynikiem (26.7) uzyskanym bezpośrednio z probabilistycznej interpretacji składników funkcji falowej ψ .

Drugi element macierzowy potrzebny do obliczenia dyspersji, tj. $\langle E^2 \rangle$ obliczamy w podobny sposób. Cała różnica polega na tym, że we wzorach (26.8) i (26.9) zamiast \hat{H} trzeba wstawić \hat{H}^2 , co wyprodukuję E_k^2 zamiast E_k . Wobec tego

$$\langle E^2 \rangle = |\beta_1|^2 E_1^2 + |\beta_2|^2 E_2^2. \quad (26.11)$$

26.1.3 Dyspersja energii

Mając już wartości oczekiwane $\langle E \rangle$ i $\langle E^2 \rangle$ łatwo wyliczamy dyspersję energii. Z (26.6) otrzymujemy

$$\sigma^2(E) = |\beta_1|^2 E_1^2 + |\beta_2|^2 E_2^2 - \left(|\beta_1|^2 E_1 + |\beta_2|^2 E_2 \right)^2. \quad (26.12)$$

Proste wymnożenie prowadzi do

$$\sigma^2(E) = |\beta_1|^2 E_1^2 (1 - |\beta_1|^2) + |\beta_2|^2 E_2^2 (1 - |\beta_2|^2) - 2 |\beta_1|^2 |\beta_2|^2 E_1 E_2. \quad (26.13)$$

Ponieważ z (26.4) wynika, że $(1 - |\beta_1|^2) = |\beta_2|^2$ (i na odwrotnie), zatem

$$\sigma^2(E) = |\beta_1|^2 |\beta_2|^2 (E_1^2 + E_2^2 - 2 E_1 E_2) = |\beta_1|^2 |\beta_2|^2 (E_1 - E_2)^2. \quad (26.14)$$

Widać więc, że $\sigma^2(E) > 0$ jeśli tylko $E_1 \neq E_2$.

Możemy policzyć dyspersję energii również w inny sposób. Skorzystamy ze wzoru (4.99), w którym podstawimy $C_k = \beta_k e^{-i\omega_k t}$ dla $k = 1, 2$, oraz $C_k = 0$ dla $k > 2$. Ponadto weźmiemy $a_k = E_k$, bowiem rolę obserwabli \hat{A} odgrywa teraz hamiltonian. Wobec tego z (4.99) otrzymujemy

$$\sigma^2(E) = \sum_{k=1}^2 E_k |\beta_k|^2 \left[E_k - \sum_{m=1}^2 E_m |\beta_m|^2 \right]. \quad (26.15)$$

Rozpisując najpierw sumę wewnętrzną, a potem zewnętrzną, dostajemy

$$\begin{aligned} \sigma^2(E) &= E_1 |\beta_1|^2 \left[E_1 - E_1 |\beta_1|^2 - E_2 |\beta_2|^2 \right] + E_2 |\beta_2|^2 \left[E_2 - E_1 |\beta_1|^2 - E_2 |\beta_2|^2 \right] \\ &= |\beta_1|^2 |\beta_2|^2 (E_1 - E_2)^2, \end{aligned} \quad (26.16)$$

gdzie ponownie posłużyliśmy się relacją (26.4). Oczywiście uzyskany w ten sposób wynik jest identyczny z uprzednim, tj. z (26.14).

Energia układu ma więc różną od zera dyspersję energii.

Twierdzenie (4.100) nie jest spełnione. Stan $\psi(\vec{r}, t)$ nie jest stanem własnym hamiltonianu, mimo że jest superpozycją takich stanów.

Identyczne rozumowanie można przeprowadzić dla funkcji falowej będącej superpozycją stanów własnych dowolnej innej obserwabli \hat{K} . Wnioski będą takie same: $\psi(\vec{r}, t)$ nie będzie stanem własnym \hat{K} .

26.2 Pomiary i stany pośrednie

Rozważmy pewien układ fizyczny, w którym można określić dwie niekomutujące obserwable \hat{A} i \hat{B} . Ponieważ są one nieprzemienne więc zbiory ich stanów własnych wyznaczają w przestrzeni stanów dwie różne bazy

$$\hat{A}|a_k\rangle = \alpha_k |a_k\rangle \quad \{|a_k\rangle\} \text{ - baza w } \mathcal{H}, \quad (26.17a)$$

$$\hat{B}|b_m\rangle = \beta_m |b_m\rangle \quad \{|b_m\rangle\} \text{ - baza w } \mathcal{H}. \quad (26.17b)$$

Obie bazy są ortonormalne i zupełne

$$\langle a_k | a_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \quad \sum_k |a_k\rangle\langle a_k| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (26.18a)$$

$$\langle b_m | b_{m'} \rangle = \delta_{mm'} \quad \sum_m |b_m\rangle\langle b_m| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (26.18b)$$

Przyjmujemy (dla prostoty rozważań), że wartości własne obu obserwabli $\{\alpha_k\}$ i $\{\beta_m\}$ są niezdegenerowane.

26.2.1 Doświadczenie 1: dwa kolejne pomiary

Niech stan układu, w pewnej chwili początkowej, będzie dany wektorem $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. W tak przygotowanym układzie dokonujemy pomiaru obserwabli \hat{A} . W wyniku pomiaru, z prawdopodobieństwem

$$\mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) = |\langle a_k | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | a_k \rangle \langle a_k | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{P}_k^{(a)} | \psi \rangle, \quad (26.19)$$

gdzie $\mathbf{P}_k^{(a)} = |a_k\rangle\langle a_k|$ jest operatorem rzutu na stan $|a_k\rangle$, otrzymano wartość własną α_k obserwabli \hat{A} . Natychmiast po pomiarze nastąpiła także redukcja stanu $|\psi\rangle$ do stanu

$$\begin{aligned} |\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \alpha_k} |\psi'\rangle &= \frac{\mathbf{P}_k^{(a)}\psi}{\|\mathbf{P}_k^{(a)}\psi\|} = |a_k\rangle \frac{\langle a_k | \psi \rangle}{\| |a_k\rangle\langle a_k | \psi \rangle \|} \\ &= |a_k\rangle \frac{\langle a_k | \psi \rangle}{|\langle a_k | \psi \rangle|}, \end{aligned} \quad (26.20)$$

bo stan $|a_k\rangle$ jest z założenia unormowany. Czynnik po prawej stronie (26.20) jest czynnikiem fazowym, więc możemy napisać

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \alpha_k} |\psi'\rangle = |a_k\rangle e^{i\phi_k}. \quad (26.21)$$

Podkreślmy raz jeszcze, że po pomiarze \hat{A} układ przeszedł (nastąpiła redukcja stanu) do stanu (26.21) z prawdopodobieństwem (26.19).

Tuż po pomiarze \hat{A} dokonujemy następnego pomiaru, lecz tym razem mierzymy obserwable \hat{B} . Ważne jest, aby odstęp czasu pomiędzy pomiarami był mały, aby ewolucja czasowa (zgodna z równaniem Schrödingera) nie zdążyła w znaczący sposób zmienić stanu $|\psi'\rangle$. Wobec tego pomiar \hat{B} z prawdopodobieństwem (czynnik fazowy $e^{i\phi_k}$ nie ma tu znaczenia)

$$\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi'\rangle) = |\langle b_m | \psi' \rangle|^2 = |\langle b_m | a_k \rangle|^2 = \mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle), \quad (26.22)$$

da wartość własną β_m obserwabli \hat{B} . Nastąpi także (z tym samym prawdopodobieństwem) redukcja stanu

$$|\psi'\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \beta_m} |\psi''\rangle = |b_m\rangle e^{i\theta_k}. \quad (26.23)$$

Oba pomiary są całkowicie niezależne. Stan $|\psi'\rangle$ wystąpił po pomiarze \hat{A} z prawdopodobieństwem $\mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle)$. Prawdopodobieństwo łączne tego, że w wyniku pomiaru \hat{A} otrzymano wartość α_k , zaś pomiar \hat{B} dał β_m wynosi

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle) \mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) \\ &= |\langle b_m | a_k \rangle|^2 |\langle a_k | \psi \rangle|^2.\end{aligned}\quad (26.24)$$

Prawdopodobieństwo to możemy także zapisać za pomocą odpowiednich operatorów rzu-towych w postaci

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \langle \psi | a_k \rangle \langle a_k | b_m \rangle \langle b_m | a_k \rangle \langle a_k | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \mathbf{P}_k^{(a)} \mathbf{P}_m^{(b)} \mathbf{P}_k^{(a)} | \psi \rangle\end{aligned}\quad (26.25)$$

W układzie dokonano (szybko, jeden po drugim) pomiarów obserwabli \hat{A} i \hat{B} , co spowodowało przejścia

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \alpha_k} |a_k\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \beta_m} |b_m\rangle,\quad (26.26)$$

gdzie pominęliśmy czynniki fazowe. Prawdopodobieństwo całego procesu jest równe ilo-czynowi (26.24) prawdopodobieństw poszczególnych przejść. Zwracamy uwagę, że dzięki pomiarowi \hat{A} stan pośredni został ustalony, zaszła bowiem redukcja (26.21).

26.2.2 Doświadczenie 2: bez stanu pośredniego

Rozważmy znów ten sam układ fizyczny, przygotowany w tym samym stanie początkowym $|\psi\rangle$. Zbadamy teraz sytuację, w której od razu mierzymy obserwabli \hat{B} , pomijając pomiar pośredni – obserwabli \hat{A} . W tym przypadku z prawdopodobieństwem

$$\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi\rangle) = |\langle b_m | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | b_m \rangle \langle b_m | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{P}_m^{(b)} | \psi \rangle,\quad (26.27)$$

otrzymano wartość własną β_m obserwabli \hat{B} . Stan $|\psi\rangle$ uległ redukcji (z tym samym prawdopodobieństwem) do stanu

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{pomiar } \beta_m} |\tilde{\psi}\rangle = |b_m\rangle e^{i\lambda_m}.\quad (26.28)$$

Zanalizujmy uważnie prawdopodobieństwo (26.27). Korzystamy z zupełności (26.18a) stanów własnych obserwabli \hat{A} , dzięki czemu mamy

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \langle \psi | b_m \rangle \langle b_m | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{1}} | b_m \rangle \langle b_m | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle \\ &= \sum_k \langle \psi | a_k \rangle \langle a_k | b_m \rangle \sum_{k'} \langle b_m | a_{k'} \rangle \langle a_{k'} | \psi \rangle.\end{aligned}\quad (26.29)$$

W otrzymanej podwójnej sumie wyodrębniemy te składniki, w których $k = k'$, otrzymamy wówczas

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(\lvert b_m \rangle \leftarrow \lvert \psi \rangle) &= \sum_k \langle \psi \lvert a_k \rangle \langle a_k \lvert b_m \rangle \langle b_m \lvert a_k \rangle \langle a_k \lvert \psi \rangle \\
&\quad + \sum_k \sum_{k' \neq k} \langle \psi \lvert a_k \rangle \langle a_k \lvert b_m \rangle \langle b_m \lvert a_{k'} \rangle \langle a_{k'} \lvert \psi \rangle \\
&= \sum_k \left| \langle b_m \lvert a_k \rangle \right|^2 \left| \langle a_k \lvert \psi \rangle \right|^2 + \sum_k \sum_{k' \neq k} \langle \psi \lvert a_k \rangle \langle a_k \lvert b_m \rangle \langle b_m \lvert a_{k'} \rangle \langle a_{k'} \lvert \psi \rangle. \quad (26.30)
\end{aligned}$$

W pierwszym składniku rozpoznajemy iloczyny prawdopodobieństw typu (26.24), tym samym piszemy

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |\psi\rangle) &= \sum_k \mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) + \sum_k \sum_{k' \neq k} \{ \text{człony interferencyjne} \} \\
&= \sum_k \mathcal{P}(|b_m\rangle \leftarrow |a_k\rangle) \mathcal{P}(|a_k\rangle \leftarrow |\psi\rangle) + \sum_k \sum_{k' \neq k} \{ \text{człony interferencyjne} \}.
\end{aligned} \tag{26.31}$$

Jest to bardzo ważny rezultat. Stany początkowy i końcowy są w obu doświadczeniach te same. Jednak prawdopodobieństwo obu eksperymentów jest istotnie różne – gdy nie określamy stanu pośredniego pojawiają się złożone wyrazy interferencyjne.

26.2.3 Dyskusja

Różnica prawdopodobieństw wyników obu doświadczeń polega na tym, że w doświadczeniu pierwszym dokonaliśmy pomiaru pośredniego (obserwabli \hat{A}). Zaburzenie układu wywołane pomiarem \hat{A} likwiduje człony interferencyjne i ustala stan pośredni $|a_k\rangle$. W drugim doświadczeniu nie można powiedzieć, że układ "przechodzi" przez taki, czy inny stan $|a_k\rangle$. Przed pomiarem obserwabli \hat{B} wszystkie stany $\{|a_k\rangle\}$ są "możliwe", interferują ze sobą i stąd pojawia się drugi składnik wzoru (26.31). Uzyskanie (jak w doświadczeniu pierwszym) informacji o stanie pośrednim niszczy ich spójność i człony interferencyjne nie pojawiają się.

Sytuacja ta jest w pewnej mierze analogiczna do interferencyjnego doświadczenia Younga. Jeżeli określmy stan pośredni (tj. stwierdzimy przez który otwór przesłony przejdzie foton) to zniszczymy obraz interferencyjny na ekranie.

"Nieokreśloność" stanów pośrednich (tzn. sytuacja, gdy nie dokonujemy pomiarów pozwalających je określić) ma więc zasadnicze znaczenie przy przewidywaniu wyników doświadczeń. W mechanice klasycznej zawsze znamy stany pośrednie, bowiem w przypadku klasycznym nie ma czegoś takiego jak redukcja stanu. Klasyczny pomiar nie zakłoca stanu układu. W mechanice kwantowej, jak pokazaliśmy, sytuacja jest jednak zupełnie inna.

Rozdział 27

Równanie Schrödingera

27.1 Pakiet falowy – raz jeszcze

W rozdziale 24 badaliśmy ewolucję czasową pakietu falowego o profilu gaussowskim. Pakiet taki dany jest w postaci (24.193), to jest

$$\psi(x, t) = \frac{e^{-i\theta(t)}}{\sqrt[4]{a^2\pi(1+\sigma^2t^2)}} e^{ik_0x-i\omega_0t} \exp\left[-\frac{(x-v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)}\right], \quad (27.1)$$

gdzie a jest początkową szerokością pakietu (oznaczenie $\sigma = \hbar/ma^2$). k_0 i $\omega_0 = \hbar k_0^2/2m$ określają wektor falowy i energię, zaś faza $\theta(t)$ jest dana w (24.192). Ponadto $v_0 = \hbar k_0/m$ oraz $\tan 2\theta(t) = \sigma t$.

Dyskutując zachowanie się pakietu stwierdziliśmy, że $p_0 = \hbar k_0$ jest wartością oczekiwana pędu cząstki opisanej pakietem, jednak stwierdzenia tego nie wykazaliśmy. Co więcej, nasza dyskusja pozwoliła utożsamić $v_0 = \hbar k_-/m$ z klasyczną prędkością cząstki. Zajmiemy się teraz ścisłymi obliczeniami, które będą uzasadnieniem przyjętych "na wiarę" stwierdzeń.

27.1.1 Wartości oczekiwane $\langle x \rangle$ i $\langle x^2 \rangle$

Wartość oczekiwana $\langle x \rangle$

Wartość oczekiwana położenia cząstki, to z definicji

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) x. \quad (27.2)$$

Podstawiając funkcję falową (27.1) lub gęstość prawdopodobieństwa (24.194) dostajemy

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x}{\sqrt{\pi a^2(1+\sigma^2t^2)}} \exp\left[-\frac{(x-v_0t)^2}{a^2(1+\sigma^2t^2)}\right]. \quad (27.3)$$

Biorąc nową zmienną całkowania

$$y = \frac{x-v_0t}{\sqrt{a^2(1+\sigma^2t^2)}}, \quad (27.4)$$

sprowadzamy naszą całkę do postaci

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[y \sqrt{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} + v_0 t \right] e^{-y^2}. \quad (27.5)$$

Pierwszy składnik funkcji podcałkowej jest nieparzysty – nie daje wkładu. Zatem

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} v_0 t \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} = v_0 t. \quad (27.6)$$

Wartość oczekiwana położenia "odtwarza" więc klasyczny ruch jednostajny cząstki (czego możemy, dla cząstki swobodnej, oczekiwac). Jest to zgodne zarówno z naszą intuicją, jak i z twierdzeniem Ehrenfesta. Podkreślimy jednak, że dotyczy to wartości oczekiwanej położenia. O położeniu cząstki (w sensie klasycznym) w ogóle tu nie mówimy. Interpretacja pakietu podana w rozdziale 24 zyskuje więc dodatkowe, i to ścisłe, potwierdzenie. Rezultat (27.6) możemy podstawić członu gaussowskiego pakietu (27.1).

Wartość oczekiwana $\langle x^2 \rangle$

Tę wartość oczekiwana obliczamy zupełnie analogicznie, dlatego omówimy to skrótnie. Z definicji

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x^2 \psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) x^2, \quad (27.7)$$

co prowadzi (po zamianie (27.4) zmiennej całkowania) do całki

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[y \sqrt{a^2 (1 + \sigma^2 t^2)} + v_0 t \right]^2 e^{-y^2}, \quad (27.8)$$

bardzo podobnej do (27.5). Rozwijając kwadrat znów stwierdzamy, że człon nieparzysty w y nie daje wkładu i mamy

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a^2 (1 + \sigma^2 t^2) \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 e^{-y^2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} v_0^2 t^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} \quad (27.9)$$

Biorąc całki oznaczone z tablic dostajemy

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} a^2 (1 + \sigma^2 t^2) + v_0^2 t^2. \quad (27.10)$$

Wynik ten zastosujemy później do dyskusji zasady nieoznaczoności.

27.1.2 Wartości oczekiwane $\langle p \rangle$ i $\langle p^2 \rangle$

Wartość oczekiwana $\langle p \rangle$

Ponownie wychodzimy wprost z definicji

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) \\ &= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (27.11)$$

Pochodną pod całką weźmiemy z (24.198) otrzymując

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} \right). \quad (27.12)$$

Całka ta rozpada się na trzy składniki

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= -i\hbar \left\{ ik_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 - \frac{1}{a^2(1 + i\sigma t)} \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\psi(x, t)|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (27.13)$$

Pierwsza i trzecia całka dają jedynki, bo pakiet falowy jest unormowany (dla dowolnego t). Druga całka to nic innego niż $\langle x \rangle = v_0 t$. Widzimy więc, że druga i trzecia całka wzajemnie się znoszą. Wobec tego otrzymujemy

$$\langle p \rangle = \hbar k_0, \quad (27.14)$$

dokładnie tak, jak to omawialiśmy w rozdziale 24. Nasza uprzednia dyskusja zyskuje ścisłe, formalne podstawy.

Wartość oczekiwana $\langle p^2 \rangle$

Ostatnią wartość oczekiwana liczymy podobnie.

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi(x, t) \\ &= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (27.15)$$

Drugą pochodną funkcji falowej (pakietu falowego) obliczamy za pomocą relacji (24.198), z której otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} \right) - \frac{1}{a^2(1 + i\sigma t)} \psi(x, t) \\ &= \frac{-1}{a^2(1 + i\sigma t)} \psi(x, t) + \psi(x, t) \left(ik_0 - \frac{x - v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} \right)^2 \end{aligned} \quad (27.16)$$

Podstawiając (27.16) do całki (27.15) obliczamy odpowiednie kwadraty i mamy

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 \left\{ -\frac{1}{a^2(1 + i\sigma t)} - k_0^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{2ik_0 x - 2ik_0 v_0 t}{a^2(1 + i\sigma t)} + \frac{x^2 - 2xv_0 t + v_0^2 t^2}{a^4(1 + i\sigma t)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (27.17)$$

Funkcja podcałkowa ma siedem składników. Pierwszy, drugi, czwarty i siódmy (z dokładnością do stałego czynnika) prowadzą po prostu do całki normalizacyjnej pakietu, która

daje jedynkę. Składniki trzeci i szósty (po wydzieleniu stałych) dają $\langle x \rangle = v_0 t$, w efekcie czego składniki trzeci i czwarty skrócą się, a składniki szósty i siódmy różnią się o czynnik 2. Wreszcie piąty składnik produkuje $\langle x^2 \rangle$. Tym samy dostajemy

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \left[-k_0^2 - \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} + \frac{\langle x^2 \rangle - v_0^2 t^2}{a^2(1+i\sigma t)^2} \right]. \quad (27.18)$$

Za pomocą (27.10) eliminujemy $\langle x^2 \rangle$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 \left[k_0^2 + \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{1+\sigma^2 t^2}{2a^2(1+i\sigma t)^2} \right]. \quad (27.19)$$

W elementarny sposób porządkujemy dwa ostatnie składniki

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{1+\sigma^2 t^2}{2a^2(1+i\sigma t)^2} &= \\ &= \frac{1}{a^2(1+i\sigma t)} - \frac{(1+i\sigma t)(1-i\sigma t)}{2a^2(1+i\sigma t)^2} = \frac{1}{2a^2}. \end{aligned} \quad (27.20)$$

W rezultacie, wartość oczekiwana $\langle p^2 \rangle$ przyjmuje postać

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 k_0^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}, \quad (27.21)$$

co przyda się nam przy dyskusji zasady nieoznaczoności.

27.2 Uogólnione twierdzenie o wiriale

Rozważmy pewien układ fizyczny opisany hamiltonianem \hat{H} , który spełnia zagadnienie własne

$$\hat{H}|\phi_{n\alpha}\rangle = E_n|\phi_{n\alpha}\rangle, \quad (27.22)$$

gdzie indeks α zdaje sprawę z możliwej degeneracji stanów $|\phi_{n\alpha}\rangle$. Niech \hat{A} będzie niezależną jawnie od czasu (tzn. $\partial\hat{A}/\partial t = 0$) obserwabłą odpowiadającą pewnej wielkości fizycznej charakteryzującej badany układ. Wartość oczekiwana tej obserwabli spełnia równanie ruchu (5.39), tj.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle, \quad (27.23)$$

gdzie $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$ jest dowolnym stanem układu.

Niech teraz $|\psi\rangle = |\phi_{n\alpha}\rangle$, a więc stan układu jest stacjonarnym stanem własnym hamiltonianu. W tym stanie zachodzi relacja

$$\frac{d}{dt} \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = 0, \quad (27.24)$$

i to niezależnie od tego, czy operator \hat{A} komutuje z hamiltonianem, czy też nie. Istotnie, dla stanu $|\psi\rangle = |\phi_{n\alpha}\rangle$ z (27.23) mamy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle &= \langle \phi_{n\alpha} | (\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}) | \phi_{n\alpha} \rangle \\ &= \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A}\hat{H} | \phi_{n\alpha} \rangle - \langle \phi_{n\alpha} | \hat{H}\hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle \end{aligned} \quad (27.25)$$

Stany $|\phi_{n\alpha}\rangle$ to stany własne \hat{H} spełniające (27.22). Ponadto, z hermitowskości \hat{H} wynika, że $\langle \phi_{n\alpha} | \hat{H} = (\hat{H} | \phi_{n\alpha} \rangle)^\dagger = (E_n | \phi_{n\alpha} \rangle)^\dagger = \langle \phi_{n\alpha} | E_n$, bo energia E_n jest rzeczywista. Wobec tego z (27.25) otrzymujemy

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = E_n \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle - E_n \langle \phi_{n\alpha} | \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = 0, \quad (27.26)$$

co było do udowodnienia.

Otrzymaną tezę możemy zapisać nieco inaczej

$$\langle \phi_{n\alpha} | \frac{d}{dt} \hat{A} | \phi_{n\alpha} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_{n\alpha} | [\hat{A}, \hat{H}] | \phi_{n\alpha} \rangle = 0. \quad (27.27)$$

Jest to tzw. uogólnione twierdzenie o wiriale, które mówi, że wartość oczekiwana pochodnej czasowej obserwabli \hat{A} obliczana w stanie własnym hamiltonianu jest równa zeru. Stany własne hamiltonianu są stanami stacjonarnymi, dlatego też wartość oczekiwana obserwabli efektywnie przestaje zależeć od czasu, więc wartość oczekiwana jej pochodnej czasowej znika.

* * * * *

Rozdział 28

Zasada nieoznaczoności

28.1 Pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności

28.1.1 Wyprowadzenie postaci pakietu

Stan kwantowo-mechaniczny (lub funkcja falowa) minimalizujący zasadę nieoznaczoności spełnia równanie (6.16)

$$(\tilde{A} - i\lambda\tilde{B})\varphi(\vec{x}) = 0, \quad (28.1)$$

przy czym parametr $\lambda \in \mathbb{R}$ zadany jest wzorem (6.22).

Rozważamy teraz pakiet falowy związany z cząstką o średnim położeniu $\langle x \rangle = a$ i średnim pędzie $\langle p \rangle = b$. Ograniczymy się, dla prostoty rachunków, do sytuacji jednowymiarowej. A zatem dokonujemy utożsamienia operatorów:

$$\tilde{A} = \hat{x} - a = x - a, \quad \tilde{B} = \hat{p} - b = p - b. \quad (28.2)$$

Oczywiście, zgodnie z (6.1) mamy teraz

$$i\hbar\hat{C} = [\tilde{A}, \tilde{B}] = [x, p] = i\hbar, \quad (28.3)$$

więc $\hat{C} = 1$. Zatem parametr λ w relacji (28.1), na to aby zgodnie z (6.22) zminimalizować zasadę nieoznaczoności, przyjmuje wartość

$$\lambda = \frac{-\hbar}{2\sigma^2(p)} = \frac{-2\sigma^2(x)}{\hbar}. \quad (28.4)$$

Korzystając więc z utożsamień (28.2) i mając parametr λ , na podstawie (28.1) budujemy równanie dla poszukiwanego pakietu falowego

$$\left[(x - a) - i\lambda \left(-i\hbar \frac{d}{dx} - b \right) \right] \varphi(x) = 0. \quad (28.5)$$

Jest to równanie o rozdzielających się zmiennych, które możemy przepisać w postaci

$$\frac{1}{\lambda\hbar} [x - a + i\lambda b] dx = \frac{d\varphi(x)}{\varphi(x)} \quad (28.6)$$

Scałkowanie tego równania jest trywialne, w wyniku otrzymujemy

$$\frac{1}{\lambda\hbar} \left[\frac{x^2}{2} - ax + i\lambda bx + C \right] = \ln \varphi(x). \quad (28.7)$$

Odwracając logarytm i wprowadzając nową stałą dowolną $e^C = A$ piszemy

$$\varphi(x) = A \exp \left[\frac{x^2}{2\lambda\hbar} - \frac{ax}{\lambda\hbar} + \frac{ibx}{\hbar} \right]. \quad (28.8)$$

Pojawiającą się w rezultacie całkowania stałą dowolną utożsamiamy ze stałą normalizacyjną, którą będziemy musieli później wyznaczyć, a na razie możemy nią manipulować. W tym celu przepiszmy powyższe równanie w postaci

$$\varphi(x) = A \exp \left[\frac{1}{2\lambda\hbar} (x^2 - 2ax + a^2) - \frac{a^2}{2\lambda\hbar} + \frac{ibx}{\hbar} - \frac{iba}{\hbar} + \frac{iba}{\hbar} \right]. \quad (28.9)$$

Włączając człony drugi i piąty do nowej stałej normalizacyjnej zapisujemy otrzymany pakiet falowy jako

$$\varphi(x) = A' \exp \left[\frac{(x-a)^2}{2\lambda\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a) \right]. \quad (28.10)$$

Postać taka jest wygodniejsza do dalszej dyskusji, zaś A' to po prostu (nowa) stała normalizacyjna. Zwróćmy uwagę, że uzyskana funkcja falowa $\varphi(x)$ ma być normowalna, a więc parametr λ musi być ujemny. Szczęśliwie tak jest, co widać z relacji (28.4), bowiem dyspersje zawsze są dodatnie. Dlatego też zapiszemy w końcu $\varphi(x)$ w postaci

$$\varphi(x) = A' \exp \left[-\frac{(x-a)^2}{2|\lambda|\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a) \right]. \quad (28.11)$$

Za pomocą warunku normalizacyjnego

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi(x)|^2 = 1, \quad (28.12)$$

musimy obliczyć stałą normalizacyjną A' . Przy obliczaniu kwadratu modułu czynnik urojony w eksponencie wzoru (28.11) znosi się. Pozostaje do obliczenia całka

$$1 = |A'|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{(x-a)^2}{|\lambda|\hbar} \right]. \quad (28.13)$$

Całkę tę łatwo obliczamy dokonując zamiany zmiennej całkowania $y = (x-a)/\sqrt{\hbar|\lambda|}$ i wiedząc, że $\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-y^2) = \sqrt{\pi}$. W rezultacie otrzymujemy

$$|A'|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi|\lambda|\hbar}} \quad \Rightarrow \quad A' = \left(\frac{1}{\pi|\lambda|\hbar} \right)^{1/4}, \quad (28.14)$$

przy czym w drugiej równości fazę dowolną wybraliśmy równą zeru. Wobec tego mamy

$$\varphi(x) = \left(\frac{1}{\pi|\lambda|\hbar} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{(x-a)^2}{2|\lambda|\hbar} + \frac{ib}{\hbar}(x-a) \right]. \quad (28.15)$$

Podstawiając wprowadzone wcześniej oznaczenia, stwierdzamy że

$$\varphi(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2(x)} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{4\sigma^2(x)} + \frac{i\langle p \rangle}{\hbar}(x - \langle x \rangle) \right]. \quad (28.16)$$

przedstawia pakiet falowy (funkcję falową) minimalizujący zasadę nieoznaczoności. Oczywiście powstaje pytanie, jak uzyskany tu pakiet ma się do pakietu dyskutowanego uprzednio (patrz (24.193) i ((27.1)).

28.1.2 Dyskusja wyników

W poprzednich rozdziałach badaliśmy ewolucję czasową gaussowskiego pakietu falowego, który wyraża się wzorem

$$\psi(x, t) = \frac{e^{-i\theta(t)}}{\sqrt[4]{a^2\pi(1+\sigma^2t^2)}} e^{ik_ox-i\omega_0t} \exp \left[-\frac{(x - v_0t)^2}{2a^2(1+i\sigma t)} \right], \quad (28.17)$$

gdzie oznaczenia są omówione po formule (27.1). Dla pakietu tego obliczyliśmy wartości oczekiwane

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= v_0t, & \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{2}a^2(1+\sigma^2t^2) + v_0^2t^2, \\ \langle p \rangle &= \hbar k_0, & \langle p^2 \rangle &= \hbar^2k_0^2 + \frac{\hbar^2}{2a^2}, \end{aligned} \quad (28.18)$$

co oczywiście pozwala wyznaczyć odpowiednie (zależne od czasu) dyspersje

$$\sigma_t^2(x) = \frac{1}{2}a^2(1+\sigma^2t^2), \quad \sigma_t^2(p) = \frac{\hbar^2}{2a^2}. \quad (28.19)$$

Dyspersja położenia cząstki (pakietu) rośnie kwadratowo w czasie, a pędu jest stała. Pakiet opisuje cząstkę swobodną (nie oddziałującą). Zatem nie ma powodu, aby zmianom ulegał pęd cząstki. Dlatego fakt, że $\sigma_t^2(p) = \text{const.}$, wydaje się być zrozumiałym. Wiemy, że pakiet rozmywa się w przestrzeni. Odzwierciedleniem tego jest rosnąca w czasie dyspersja $\sigma_t^2(x)$.

Iloczyn obu dyspersji wynosi

$$\sigma_t^2(x)\sigma_t^2(p) = \frac{\hbar^2}{4}(1+\sigma^2t^2), \quad (28.20)$$

i dla dostatecznie długich czasów t może mieć dowolnie dużą wartość. Z relacji tej widzimy, że minimalizacja zasady nieoznaczoności może nastąpić jedynie w chwili początkowej $t = 0$. W chwili tej pakiet (28.17) redukuje się do

$$\psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt[4]{a^2\pi}} e^{ik_ox} \exp \left[-\frac{x^2}{2a^2} \right], \quad (28.21)$$

Jednocześnie z (28.19) mamy $\sigma_0^2(x) = \frac{1}{2}a^2$, więc

$$\psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi\sigma_0^2(x)}} e^{ik_ox} \exp \left[-\frac{x^2}{4\sigma_0^2(x)} \right]. \quad (28.22)$$

Ponieważ jeszcze $k_0 = \langle p \rangle / \hbar$ oraz $\langle x \rangle_0 = 0$, więc widzimy, że pakiet $\varphi(x)$ dany w (28.16) pokrywa się z powyższym. Minimalizacja zasady nieoznaczoności zachodzi w chwili początkowej, a wraz z upływem czasu "psuje się" co pokazuje iloczyn dyspersji (28.20).

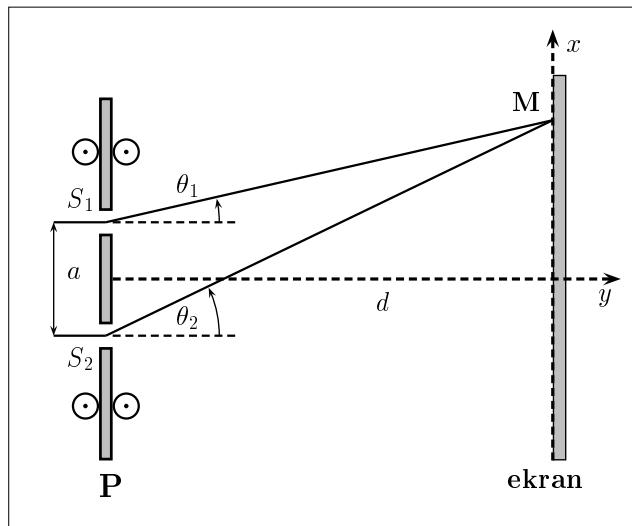
28.2 Dyskusja doświadczenia interferencyjnego

Wróćmy teraz do doświadczenia z interferencją cząstek. Dyskutując ją poprzednio stwierdziliśmy, że nie można określić, przez którą szczelinę przejdzie cząstka, o ile tylko nie chcemy zniszczyć obrazu (prążków) interferencyjnych.

Cząstka padająca na przeslonę ma pęd $\vec{p} = (0, p_0, 0)$. Ulega ona dyfrakcji na jednej ze szczelin i pada na ekran w punkcie M , patrz rysunek 28.1. A więc po przejściu przez szczelinę cząstka ma pewien pęd w kierunku poprzecznym, tj. w kierunku osi x . Całkowity pęd musi być zachowany, a więc przesłona absorbuje zmiany pędu

$$p_x^{(i)} = p_0 \sin \theta_i, \quad (28.23)$$

gdzie $i = 1, 2$ numeruje szczelinę przez którą przeszła cząstka. W sytuacji przedstawionej na rysunku cząstki uginają się "w góre", zatem przesłona doznaje przesunięcia w dół.



Rys. 28.1: Przesłona P jest na rolkach i może się przesuwać w górę lub w dół. Mierząc jej przesunięcie można zmierzyć wartość składowej pionowej pędu przekazanego płytki w wyniku ugięcia strumienia cząstek przechodzących przez otwory.

Pozwalamy cząstkom nadbiegać pojedynczo i oczekujemy, że po pewnym czasie na ekranie powstaną prążki interferencyjne. Dzięki pomiarom przesunięć przesłony przy przejściu kolejnych cząstek możemy próbować określić, przez którą szczelinę przeszła dana cząstka. Zwracamy uwagę, że w tym rozumowaniu musi być jakaś sprzeczność, bowiem wiemy z doświadczenia, że określenie której przeszły kolejne cząstki powinno niszczyć obraz

interferencyjny. Nasz błąd polega na tym, że w powyższym rozumowaniu przyjęliśmy, iż cząstki mają naturę kwantowo-mechaniczną, zaś przeslonę potraktowaliśmy jako obiekt klasyczny. Przeprowadzimy teraz "'porządną'" analizę opisanego eksperymentu.

Aby rozstrzygnąć, przez którą szczelinę przeszła cząstka, błąd pomiaru Δp pędu przesłony musi być dużo mniejszy niż różnica pędów $p_x^{(1)}$ i $p_x^{(2)}$ (żeby rozróżnić kąty θ_1 i θ_2)

$$\Delta p \ll |p_x^{(1)} - p_x^{(2)}|. \quad (28.24)$$

Traktując przeslonę jako obiekt także kwantowy, stosujemy do niej zasadę nieoznaczoności. Znów chodzi nam o oszacowania, więc ponownie posłużymy się zasadą nieoznaczoności w intuicyjnej, przybliżonej postaci (6.30). Szacujemy nieokreśloność położenia przesłony

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar}{|p_x^{(1)} - p_x^{(2)}|}. \quad (28.25)$$

Z geometrii zagadnienia (patrz rys. 28.1) wynika, że dla małych kątów

$$\sin \theta_1 \approx \frac{x - a/2}{d}, \quad \sin \theta_2 \approx \frac{x + a/2}{d}, \quad (28.26)$$

gdzie x to współrzędna uderzenia cząstki w ekran (punkt M), zaś d to odległość pomiędzy ekranem a przesloną. Ponieważ kąty są małe, na mocy (28.23), możemy napisać

$$\begin{aligned} |p_x^{(1)} - p_x^{(2)}| &= p_0 |\sin \theta_1 - \sin \theta_2| \approx p_0 |\theta_1 - \theta_2| \\ &\approx p_0 \left| \frac{x - a/2}{d} - \frac{x + a/2}{d} \right| = \frac{p_0 a}{d}. \end{aligned} \quad (28.27)$$

Pęd cząstki padającej p_0 wyrażamy teraz za pomocą postulatu de Broglie'a $p_0 = h/\lambda$, wobec czego z oszacowania (28.27) otrzymujemy

$$|p_x^{(1)} - p_x^{(2)}| \approx \frac{ha}{\lambda d}. \quad (28.28)$$

Wynik ten podstawiamy do oszacowania (28.25) dla nieokreśloności położenia przesłony. Otrzymujemy więc

$$\Delta x \geq \frac{\hbar \lambda d}{ha} \approx \frac{\lambda d}{a}. \quad (28.29)$$

Z elementarnej teorii interferencji wiemy jednak, że iloraz $\lambda d/a$ to nic innego niż odległość pomiędzy prążkami interferencyjnymi. Wnioskujemy więc, że określenie położenia pionowego przesłony odbywa się z dokładnością gorszą niż odległość prążków, co w oczywisty sposób musi prowadzić do zupełnego "'rozmazania'" obrazu interferencyjnego.

Podsumowując stwierdzamy, że aby określić przez którą szczelinę przeszła cząstka powinien być spełniony warunek (28.24). Oszacowanie Δx w (28.29) uzyskaliśmy przy

słabszym ograniczeniu, bowiem wzięliśmy zamiast (28.24) równość. A więc ostrzejszy wymóg nałożony na Δp tym bardziej pogorszy Δx – zwiększy je znacznie ponad oszacowanie (28.29), co tym bardziej popsuje obraz interferencyjny. Doświadczenie rozstrzygające któryiedy przejdzie cząstka nie może jednocześnie doprowadzić do powstania obrazu interferencyjnego. I na odwrót, jeśli mamy obraz interferencyjny, to nie możemy określić, przez którą szczelinę przeszła kolejna cząstka.

''Wiedza o tym, któryiedy przeszła cząstka niszczy prązki interferencyjne''.

* * * * *

Rozdział 29

Oscylator harmoniczny

29.1 Rozwiązańe via konfluentna funkcja hipergeometryczna

29.1.1 Konfluentne równanie hipergeometryczne. Rozwiązańe

Dalej analizując równanie (7.35) wprowadzimy jeszcze jedną zmienną pomocniczą

$$y = \xi^2 \implies \frac{d}{d\xi} = \frac{dy}{d\xi} \frac{d}{dy} = 2\xi \frac{d}{dy}. \quad (29.1)$$

Dla drugiej pochodnej analogicznie otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2} &= \frac{d}{d\xi} \frac{d}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(2\xi \frac{d}{dy} \right) = 2\xi \frac{d}{d\xi} \frac{d}{dy} + 2 \frac{d}{dy} \\ &= 2\xi \frac{dy}{d\xi} \frac{d^2}{dy^2} + 2 \frac{d}{dy} = 4\xi^2 \frac{d^2}{dy^2} + 2 \frac{d}{dy} = 4y \frac{d^2}{dy^2} + 2 \frac{d}{dy}. \end{aligned} \quad (29.2)$$

Po dokonaniu takiej zamiany zmiennych równanie (7.35) przybiera postać

$$\left(4y \frac{d^2}{dy^2} + 2 \frac{d}{dy} \right) f(y) - 2\xi \cdot 2\xi \frac{d}{dy} f(y) + (\mathcal{E} - 1) f(y) = 0. \quad (29.3)$$

Uporządkowanie tego równania prowadzi do

$$y \frac{d^2}{dy^2} f(y) + \left(\frac{1}{2} - y \right) \frac{d}{dy} f(y) + \frac{(\mathcal{E} - 1)}{4} f(y) = 0, \quad (29.4)$$

które ma dokładnie postać konfluentnego równania hipergeometrycznego

$$z \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + (c - z) \frac{du(z)}{dz} - au(z) = 0, \quad (29.5)$$

Podstawowe własności tego równania omówione są w *Dodatkach matematycznych*, a więc nie ma potrzeby ich tu powtarzać. Dla skrócenia notacji, oznaczymy konfluentną funkcję hipergeometryczną jako

$$\Phi(a, c, z) \equiv {}_1F_1(a, c, z). \quad (29.6)$$

Porównując równanie (29.4) z ogólnym równaniem stwierdzamy, że parametry naszego równania hipergeometrycznego są następujące

$$a = -\frac{\mathcal{E} - 1}{4} = \frac{1 - \mathcal{E}}{4}, \quad c = \frac{1}{2}, \quad (\text{niecałkowite}). \quad (29.7)$$

Możemy więc, korzystając z ogólnych wzorów, zapisać rozwiązania równania (29.4) za pomocą funkcji Φ . Zauważmy przy tym, że

$$1 - c = \frac{1}{2}, \quad a - c + 1 = -\frac{\mathcal{E}}{4} + \frac{3}{4} \quad (29.8)$$

A zatem ogólne rozwiązanie równania (29.4) dla $f(y)$ to kombinacja liniowa

$$f(y) = C \Phi\left(\frac{1 - \mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, y\right) + D y^{1/2} \Phi\left(\frac{3 - \mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, y\right), \quad (29.9)$$

gdzie C i D stanowią stałe dowolne (na razie nieokreślone). Oczywiście uzyskane wyniki wymagają dalszej dyskusji o bardziej fizycznym charakterze (a także normowania).

29.1.2 Dyskusja rozwiązań

Wracając w ogólnym rozwiązaaniu (29.9) do zmiennej ξ mamy więc

$$f(\xi) = C \Phi\left(\frac{1 - \mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, \xi^2\right) + D \xi \Phi\left(\frac{3 - \mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, \xi^2\right). \quad (29.10)$$

Zwróćmy od razu uwagę, że skoro funkcja $\Phi(a, c, z)$ jest określona za pomocą rozwinięcia w szereg, to pierwszy składnik w (29.10) (proporcjonalny do C) jest funkcją parzystą argumentu ξ , zaś drugi (proporcjonalny do D) jest funkcją nieparzystą. Przypominamy, że szukamy funkcji falowej w postaci $\psi(x) = \exp(-\xi^2/2)f(\xi)$, gdzie $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar} x$.

Asymptotyczne własności konfluentnej funkcji hipergeometrycznej sprawiają, że rozwiązania dla $|\xi| \rightarrow \infty$ zachowują się (z dokładnością do stałej) jak

$$f(\xi) \xrightarrow[|\xi| \rightarrow \infty]{} \exp(\xi^2) (\xi^2)^{a-c}, \quad (29.11)$$

przy czym w pierwszym członie $a = (1 - \mathcal{E})/4$ oraz $c = 1/2$, natomiast w drugim $a = (3 - \mathcal{E})/4$ oraz $c = 3/2$. Ponieważ funkcją falową otrzymujemy mnożąc $f(\xi)$ przez $\exp(-\xi^2/2)$, więc widzimy, że otrzymane funkcje są nienormowalne, bowiem znów pojawia się asymptotyczne (duże $|\xi|$) rozwiązanie postaci $\exp(+\frac{1}{2}\xi^2)$. Uniknięcie tej trudności jest możliwe tylko wtedy, gdy szeregi przedstawiające funkcję Φ urywają się, a więc redukują się do wielomianów, co zachodzi wtedy, gdy pierwszy parametr funkcji Φ jest ujemną liczbą całkowitą.

Potencjał oscylatora jest funkcją parzystą, a więc funkcje własne hamiltonianu tworzą dwie klasy: funkcji parzystych i nieparzystych. Rozważymy więc dwa oddzielne przypadki.

Rozwiązańa parzyste

Rozwiązańa parzyste "siedzą" w pierwszych członie funkcji (29.10). Przyjmiemy więc $C \neq 0$ oraz $D = 0$, i wówczas mamy

$$f(\xi) = C \Phi\left(\frac{1-\mathcal{E}}{4}, \frac{1}{2}, \xi^2\right). \quad (29.12)$$

Szereg się urywa (patrz Dodatek B), jeżeli pierwszy parametr funkcji hipergeometrycznej jest niedodatnią liczbą całkowitą. A więc szereg się urywa – staje się wielomianem, gdy spełniony jest warunek

$$\frac{1-\mathcal{E}}{4} = -n, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (29.13)$$

Wobec tego oczywiście mamy $\mathcal{E} = 4n + 1$. Według oznaczenia (7.23) otrzymujemy

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 4n + 1 \implies E = \hbar\omega\left(2n + \frac{1}{2}\right), \quad (29.14)$$

co oczywiście stanowi warunek kwantowania energii.

Rozwiązańa nieparzyste

Rozwiązańie nieparzyste to drugi składnik w (29.10). Przyjmiemy teraz $C = 0$ oraz $D \neq 0$. W tym przypadku mamy

$$f(\xi) = D \xi \Phi\left(\frac{3-\mathcal{E}}{4}, \frac{3}{2}, \xi^2\right). \quad (29.15)$$

I teraz szereg się urywa, (na mocy analogicznych argumentów), gdy

$$\frac{3-\mathcal{E}}{4} = -n, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (29.16)$$

Tym razem więc mamy $\mathcal{E} = 4n + 3$. Ponownie w/g oznaczeń (7.23) dostajemy

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = 4n + 3 \implies E = \hbar\omega\left(2n + 1 + \frac{1}{2}\right), \quad (29.17)$$

co oczywiście stanowi drugi warunek kwantowania energii.

Podsumowanie

Podsumowując możemy stwierdzić, że uzyskaliśmy rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera (zagadnienia własnego dla energii) dla oscylatora harmonicznego

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) f(\xi) \quad \text{gdzie} \quad \xi = x \cdot \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}. \quad (29.18)$$

Funkcje falowe i energia dla rozwiązań parzystych

$$\psi_N(x) = \psi_{2n}(x) = C \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \Phi\left(-n, \frac{3}{2}, \xi^2\right), \quad (29.19a)$$

$$E_N = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right), \quad N = 2n, (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (29.19b)$$

Funkcje falowe i energia dla rozwiązań nieparzystych

$$\psi_N(x) = \psi_{2n+1}(x) = D \xi \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \Phi\left(-n, \frac{1}{2}, \xi^2\right), \quad (29.20a)$$

$$E_N = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2}\right), \quad N = 2n + 1, (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (29.20b)$$

Wielomiany Hermite

Występujące tu konfluentne funkcje hipergeometryczne można powiązać z wielomianami Hermite'a

$$\Phi(-n, \frac{1}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n)!} H_{2n}(z), \quad (29.21a)$$

$$2z \Phi(-n, \frac{3}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n+1)!} H_{2n+1}(z). \quad (29.21b)$$

Włączając współczynniki liczbowe do stałych normalizacyjnych (które obliczymy później) możemy rozwiązania parzyste i nieparzyste zapisać odpowiednio w postaci

$$\psi_{2n}(x) = N_{2n} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{2n}(\xi), \quad E_{2n} = \hbar\omega \left(2n + \frac{1}{2}\right), \quad (29.22a)$$

$$\psi_{2n+1}(x) = N_{2n+1} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_{2n+1}(\xi), \quad E_{2n+1} = \hbar\omega \left(2n + 1 + \frac{1}{2}\right) \quad (29.22b)$$

Oczywiście rozwiązania te możemy połączyć, kładąc $k = 2n$ dla rozwiązań parzystych i $k = 2n + 1$ dla nieparzystych. Mamy wtedy

$$\psi_k(x) = N_k \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_k(\xi), \quad E_k = \hbar\omega \left(k + \frac{1}{2}\right), \quad (29.23)$$

gdzie $k = 1, 2, \dots$, a także $\xi = x \sqrt{m\omega/\hbar}$. Zwróćmy uwagę, że zbiór wartości własnych energii tworzy "drabinkę" równoodległych poziomów, a odległości pomiędzy nimi są równe $\hbar\omega$. Nieprzypadkowo więc iloczyn $\hbar\omega$ stanowi naturalną jednostkę energii oscylatora.

Oczywiście rezultaty uzyskane tu, są w pełni zgodne z wynikami otrzymanymi w *Uzupełnieniach* za pomocą zupełnie innych metod rachunkowych.

29.1.3 Wielomiany Hermite'a. Funkcje własne

Hipergeometryczna funkcja konfluentna, choć pozytyczna w obliczeniach, mniej przemawia do wyobraźni niż wielomiany Hermite'a. Dlatego też w dalszej dyskusji konsekwentnie posługujemy się tymi wielomianami. Najważniejsze własności wielomianów Hermite'a są przedstawione w *Dodatkach matematycznych*. Podamy tu tylko kilka faktów, z których będziemy korzystać.

Wielomiany Hermite'a spełniają (dla $n \geq 1$) relacje rekurencyjne

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x), \quad (29.24a)$$

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x). \quad (29.24b)$$

Spełniają także następującą relację ortogonalności

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nm}. \quad (29.25)$$

Nietrudno jest też sprawdzić, że wielomiany Hermite'a spełniają równanie różniczkowe

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + 2n f(\xi) = 0, \quad \text{dla } f(x) = H_n(x). \quad (29.26)$$

Równanie to jest formalnie identyczne z (7.35), w którym zamiast parametru $(\mathcal{E} - 1)$ położyć trzeba $2n$ (n całkowite), zgodnie z warunkiem (29.23). Moglibyśmy od razu żądać, aby rozwiązaniem równania (7.35) były wielomiany. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy $(\mathcal{E} - 1) = 2n$. A więc moglibyśmy w ten sposób otrzymać zarówno poszukiwane funkcje falowe $\psi_n(\xi)$, jak i warunek kwantowania. Postępowanie takie jest jednak mało eleganckie. O funkcji $f(\xi)$ spełniającej równanie (7.35) wiemy, że musi spełniać warunek normowalności (7.32)), z czego nie wynika jednoznacznie, że $f(\xi)$ jest wielomianem.

Normowanie funkcji falowych

Funkcje falowe (29.23) w zmiennej x mają postać

$$\psi(x) = \psi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \quad (29.27)$$

Pozostaje określić stałą N_n , którą wyznaczymy z warunku normowania

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2. \quad (29.28)$$

Przypominamy, że całkowanie odbywa się po całej przestrzeni, nie ma tu bowiem żadnych ograniczeń na zmienną x . Wstawiamy więc funkcję falową (29.27) do warunku (29.28) i musimy obliczyć całkę

$$1 = |N_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \quad (29.29)$$

Wprowadzamy nową zmienną całkowania $y = x\sqrt{m\omega/\hbar}$. Zatem z (29.29) mamy

$$1 = |N_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} H_n(y) H_n(y). \quad (29.30)$$

Całka po prawej, to nic innego niż całka ortogonalizacyjna wielomianów Hermite'a (29.25), wobec tego otrzymujemy

$$1 = |N_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cdot 2^n n! \sqrt{\pi}, \quad \Rightarrow \quad |N_n|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{2^n n!}. \quad (29.31)$$

Wybierając fazę równą zeru, otrzymujemy finalnie

$$N_n = \left[\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right]^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (29.32)$$

29.1.4 Podsumowanie: funkcje i energie własne oscylatora

Hamiltonian (7.10) jednowymiarowego kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego ma następujące funkcje własne

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right). \quad (29.33)$$

Funkcje te odpowiadają energiom

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (29.34)$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$. Przypomnijmy, że kwantowanie energii jest warunkiem otrzymywania normowalnych, a więc fizycznie akceptowalnych, rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera. Kwantowanie energii jest więc konsekwencją narzucenia warunków fizycznych na matematycznie możliwe do otrzymania rozwiązania.

Ogólna funkcja falowa oscylatora harmonicznego jest kombinacją liniową stanów własnych (29.33), które tworzą bazę w przestrzeni stanów. Wobec tego, dla dowolnego stanu oscylatora mamy funkcję falową

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x), \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (29.35)$$

Współczynniki c_n są na ogół zespolone. Drugie równanie stanowi więc warunek unormowania dowolnej funkcji falowej. Wielkości c_n są amplitudami prawdopodobieństwami tego, że w wyniku pomiaru energii oscylatora opisanego funkcją falową (29.35), otrzymamy energię E_n daną wzorem (29.34).

29.2 Rozwiążanie przez rozwinięcie w szereg

W głównej części wykładu rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego sprowadziliśmy do równania (7.35), tj. do

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + (\mathcal{E} - 1)f(\xi) = 0, \quad \text{gdzie } \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (29.36)$$

Poszukiwana funkcja $f(\xi)$ jest związana z funkcjami własnymi $\psi(x)$ hamiltonianu wzorem

$$\psi(x) = \psi\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) = \psi(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) f(\xi). \quad (29.37)$$

Funkcja $f(\xi)$ musi być "przyzwoita", taka aby funkcja falowa $\psi(\xi)$ była funkcją normowalną, a więc musi być spełniony warunek

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left| \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) f(\xi) \right|^2 < \infty. \quad (29.38)$$

Przedstawimy teraz zupełnie inną, choć nie mniej ogólną metodę rozwiązywania równania (29.36). Podobne metody matematyczne można stosować również w innych zagadnieniach związanych z poszukiwaniem rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera dla innych układów fizycznych.

29.2.1 Ogólna postać rozwiązań

Szukamy rozwiązań równania (29.36). Postulujemy jego rozwiązanie w postaci szeregu

$$f(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n. \quad (29.39)$$

Po niezbędnym różniczkowaniu, podstawiamy otrzymane szeregi do równania (29.36) i dostajemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n n(n-1) \xi^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n [(\mathcal{E} - 1) - 2n] \xi^n = 0. \quad (29.40)$$

Zauważmy, że dwa pierwsze ($n = 0$ i $n = 1$) wyrazy pierwszego szeregu zerują się. Przenumerowujemy składniki pierwszej sumy. Wprowadzamy nowy indeks sumowania $n' = n - 2$, ($n' = 0, 1, 2, \dots$). Wówczas, zamiast (29.40) mamy

$$\sum_{n'=0}^{\infty} a_{n'+2} (n'+2)(n'+1) \xi^{n'} + \sum_{n=0}^{\infty} a_n [(\mathcal{E} - 1) - 2n] \xi^n = 0. \quad (29.41)$$

W obu sumach występują te same potęgi zmiennej ξ . Wobec tego, z (29.41) wynika (po opuszczeniu znaku prim)

$$\sum_{n=0}^{\infty} [a_{n+2}(n+1)(n+2) - a_n(2n - (\mathcal{E} - 1))] \xi^n = 0. \quad (29.42)$$

Warunkiem znikania szeregu jest zerowanie się współczynników. To zaś jest równoważne warunkowi

$$a_{n+2}(n+1)(n+2) = a_n(2n - (\mathcal{E} - 1)), \quad (29.43)$$

który zapiszemy w znacznie wygodniejszej postaci, jako

$$a_{n+2} = a_n \frac{2n - (\mathcal{E} - 1)}{(n+1)(n+2)}. \quad (29.44)$$

Z tego rezultatu mamy następujące wnioski.

- Relacja (29.44) ma charakter związku rekurencyjnego, z którego możemy po kolei wyznaczać współczynniki rozwiązania (29.39).
- Zadając a_0 , obliczamy a_2 , a_4 , itd. A więc za pomocą zadanego a_0 , tworzymy szereg o potęgach parzystych.

- Analogicznie, z a_1 mamy a_3, a_5 , itd. W tym wypadku generujemy szereg o potęgach nieparzystych.

Równanie różniczkowe (29.36), które tu rozwiążujemy, jest drugiego rzędu. Jego rozwiązań musi więc zależeć od dwóch stałych dowolnych. Tymi stałymi mogą być współczynniki a_0 oraz a_1 . Każdy z nich generuje w rekurencyjny sposób rozwiązanie o określonej parzystości. Można zresztą tego oczekiwąć, bowiem potencjał oscylatora jest funkcją parzystą, więc powinniśmy mieć właśnie takie dwie klasy rozwiązań. A zatem, mamy dwa liniowo niezależne rozwiązania o określonej parzystości

$$\psi^{(p)}(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) a_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{2k}}{a_0} \xi^{2k}, \quad (29.45a)$$

$$\psi^{(n)}(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) a_1 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_{2k+1}}{a_1} \xi^{2k+1}, \quad (29.45b)$$

gdzie współczynniki a_0 i a_1 pełnią rolę stałych dowolnych. Wyrazy a_{2k} i a_{2k+1} obliczamy z relacji rekurencyjnej (29.44). Ogólne rozwiązanie naszego równania jest kombinacją liniową rozwiązań parzystego $\psi^{(p)}$ i nieparzystego $\psi^{(n)}$.

29.2.2 Dyskusja rozwinięć. Kwantowanie energii

Rozważmy uzyskane szeregi zarówno dla przypadku parzystego, jak i dla nieparzystego.

- Dla parzystego $n = 2k, k = 0, 1, 2, \dots$, mamy szereg

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} \xi^{2k}. \quad (29.46)$$

Relacja rekurencyjna ma zaś postać

$$\frac{a_{2k+2}}{a_{2k}} = \frac{4k+1-\mathcal{E}}{(2k+1)(2k+2)} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}. \quad (29.47)$$

- Dla nieparzystego $n = 2k+1, k = 0, 1, 2, \dots$ sytuacja jest podobna. W tym wypadku mamy

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k+1} \xi^{2k+1}. \quad (29.48)$$

Natomiast relacja rekurencyjna jest postaci

$$\frac{a_{2k+3}}{a_{2k+1}} = \frac{4k+3-\mathcal{E}}{(2k+2)(2k+3)} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}. \quad (29.49)$$

Widzimy więc, że w obu przypadkach po wyłączeniu pewnej ilości wstępnych wyrazów, oba szeregi zachowują się tak, że spełniona jest relacja

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{1}{k}, \quad \text{gdzie} \quad k \approx \frac{n}{2}, \quad (29.50)$$

która jest tym lepszym przybliżeniem, im większa jest liczba k . Aby lepiej zrozumieć sens powyższego zachowania się asymptotycznego otrzymanych szeregów, rozważmy teraz funkcję $\exp(\xi^2)$.

$$\exp(\xi^2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\xi^2)^n}{n!} = \sum_{k=0}^{\infty} b_{2k} \xi^{2k} \quad \text{gdzie} \quad b_{2k} = \frac{1}{k!}. \quad (29.51)$$

Wobec tego dla dyskutowanej funkcji $\exp(\xi^2)$ mamy

$$\frac{b_{2k+2}}{b_{2k}} = \frac{b_{2(k+1)}}{b_{2k}} = \frac{1}{k+1} \xrightarrow{k \gg 1} \frac{1}{k}. \quad (29.52)$$

Na podstawie analizy funkcji $\exp(\xi^2)$ wnioskujemy, że nasze szeregi (29.46) oraz (29.48) dla dużych wartości k , dają szeregi funkcji $f(\xi)$ asymptotycznie zbieżne do funkcji $\exp(\xi^2)$. Sytuacja jest niezadowalająca, bowiem zgodnie z (29.37) dostaliśmy rozwiązania w postaci iloczynu, który asymptotycznie zachowuje się jak

$$\psi(\xi) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \exp(\xi^2) = \exp\left(+\frac{1}{2}\xi^2\right), \quad (29.53)$$

a więc jak funkcja nienormowalna. A zatem otrzymane rozwiązanie jest niefizyczne. Jedyne sposobem uniknięcia tej trudności jest żądanie, aby uzyskany szereg urywał się, to znaczy aby funkcja $f(\xi)$ redukowała się do wielomianu. Istotnie szereg się urywa, jeżeli w relacji rekurencyjnej (29.44) otrzymujemy $a_{n+2} = 0$, począwszy od pewnego n . Tak właśnie dzieje się, gdy zażądamy, aby dla pewnego n znikał licznik wyrażenia po prawej stronie ogólnego wzoru (29.44). Wobec tego warunek

$$2n - (\mathcal{E} - 1) = 0 \quad \text{dla pewnego } n = 0, 1, 2, 3, \dots. \quad (29.54)$$

sprawia, że współczynniki o numerach mniejszych lub równych n są różne od zera, zaś te o indeksie większym od n stają się zerami. Funkcja $f(\xi)$ redukuje się do wielomianu stopnia n . Tym samym potwierdza się nasz domysł, wynikający z jakościowej dyskusji rozwiązań. Warunek (29.54) możemy zapisać także w postaci

$$\mathcal{E} = 2\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, 3, \dots. \quad (29.55)$$

Powyzsze równanie mówi nam, że dozwolone energie (tzn. takie, które prowadzą do fizycznie sensownych – normowalnych funkcji falowych) kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego przyjmują tylko ściśle określone, a więc skwantowane, wartości.

Wracając, do wyjściowych oznaczeń $\mathcal{E} = 2E/\hbar\omega$, zapisujemy warunek kwantowania energii oscylatora, w postaci

$$E = E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, 3, \dots. \quad (29.56)$$

Warunek kwantowania energii zapewnia, że szeregi się urywają (redukują do wielomianów) dając rozwiązania naszego problemu

$$\psi(\xi) = \psi_n(\xi) = \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) W_n(\xi), \quad (29.57)$$

gdzie $W_n(\cdot)$ są wielomianami n -tego stopnia. Tym samym kwantowanie energii prowadzi do funkcji falowych, które są już normowalne, tak jak to być powinno. Na zakończenie dyskusji, zwróćmy uwagę, że warunek kwantyzacji energii (29.54) możemy wykorzystać w relacji rekurencyjnej (29.44), otrzymując

$$a_{k+2} = a_k \frac{2(k-n)}{(k+1)(k+2)}. \quad (29.58)$$

Jasno więc widać, że współczynniki o numerach $k \leq n$ są niezerowe, zaś dla $k > n$ mamy już same zera. Rzeczywiście więc rozwinięcie (29.39) dla funkcji $f(\xi)$ urywa się i staje się ona wielomianem. Współczynniki a_0 oraz a_1 pełnią rolę stałych dowolnych i wyznaczają rozwiązania odpowiednio parzyste i nieparzyste.

Oczywiście z warunku kwantowania (29.54) wynika $\mathcal{E} - 1 = 2n$, co po wstawieniu do równania (29.36) daje

$$f''(\xi) - 2\xi f'(\xi) + 2nf(\xi) = 0. \quad (29.59)$$

przy czym już wiemy, że rozwiązaniami muszą być wielomiany. Tym samym otrzymujemy ten sam rezultat co w głównej części wykładu. Wielomiany Hermite'a spełniają powyższe równanie. Wobec tego z (29.57) wynikają funkcje falowe

$$\psi_n(\xi) = N_n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi). \quad (29.60)$$

Stałą normalizacyjną otrzymamy tak samo jak poprzednio (w głównej części wykładu). Kwantowanie energii (29.56) jest też takie samo. Wszystkie dalsze rozważania przebiegają więc identycznie jak w głównej części wykładu.

Stwierdzamy więc, że metoda szukania rozwiązań stacjonarnego równania Schrödinger'a za pomocą rozwinięcia w szereg prowadzi do tych samych wyników co rozwiązania konfluentnego równania hipergeometrycznego.

29.3 Alternatywna postać funkcji falowych

Lemat 29.1 *Wielomiany Hermite'a spełniają wzór*

$$H_n(y) = \exp\left(\frac{1}{2} y^2\right) \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right) \quad (29.61)$$

który jest analogiczny do formuły Rodriguesa

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \quad (29.62)$$

Dowód. Można go przeprowadzić na wiele różnych sposobów. Podamy najprostszy – przez indukcję matematyczną. Dla $n = 0$ formuła (29.61) oczywiście daje $H_0(x) = 1$,

co jest poprawne. Czyli pierwszy punkt dowodu przez indukcję jest gotowy. Zakładamy słuszność wzoru (29.61) dla pewnego $n > 0$ i badamy je dla $n + 1$.

$$\begin{aligned} H_{n+1}(y) &= e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \\ &= e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y). \end{aligned} \quad (29.63)$$

gdzie skorzystaliśmy z założenia indukcyjnego. Dalej więc mamy

$$\begin{aligned} H_{n+1}(y) &= e^{\frac{1}{2}y^2} \left[y e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) - \frac{d}{dy} (e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y)) \right] \\ &= y H_n(y) - e^{\frac{1}{2}y^2} \left(-y e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) + e^{-\frac{1}{2}y^2} \frac{d H_n(y)}{dy} \right) \\ &= 2y H_n(y) - \frac{d H_n(y)}{dy}. \end{aligned} \quad (29.64)$$

Przekształcając dalej otrzymujemy

$$\begin{aligned} H_{n+1}(y) &= -e^{y^2} \left[-2y e^{-y^2} H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} H_n(y) \right] \\ &= -e^{y^2} \left[\left(\frac{d}{dy} e^{-y^2} \right) H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} H_n(y) \right] \\ &= -e^{y^2} \frac{d}{dy} (e^{-y^2} H_n(y)). \end{aligned} \quad (29.65)$$

Wielomian $H_n(y)$ w ostatnim wzorze wyrazimy wzorem Rodriguesa (29.62), dostając

$$\begin{aligned} H_{n+1}(y) &= -e^{y^2} \frac{d}{dy} \left[e^{-y^2} (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right] \\ &= (-1)^{n+1} e^{y^2} \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} e^{-y^2} = H_{n+1}(y), \end{aligned} \quad (29.66)$$

co ponownie wynika ze wzoru Rodriguesa. Na mocy zasady indukcji lemat jest udowodniony. ■

Jeżeli teraz w udowodnionej relacji (29.61) dokonamy zamiany zmiennych według przepisu $y = x \sqrt{m\omega/\hbar}$, to wówczas otrzymamy

$$\begin{aligned} H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right) &= \exp \left(\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right) \\ &\quad \times \left[x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right]^n \exp \left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right) \\ [3mm] &= \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{n/2} \exp \left(\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right) \left[x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right]^n \exp \left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} \right). \end{aligned} \quad (29.67)$$

Stosując to wyrażenie w znanych już funkcjach falowych

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right), \quad (29.68)$$

łatwo widzimy, że można je zapisać w dwóch równoważnych postaciach

$$\begin{aligned}\psi_n(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) H_n\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right) \\ [3mm] &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{n/2} \\ &\quad \times \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \right)^n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right).\end{aligned}\quad (29.69)$$

Otrzymane alternatywne wyrażenie dla funkcji falowych kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego jest przydatne w niektórych innych zastosowaniach.

* * * * *

Rozdział 30

Notacja Diraca

30.1 Przestrzeń dualna. Pojęcie bra

W głównej części wykładu wprowadziliśmy pojęcie *bra* $\langle \psi | \in \mathcal{H}$ w sposób intuicyjny, przez odwołanie się iloczynu skalarnego w przestrzeni Hilberta. Omówimy to teraz nieco dokładniej.

Z przestrzenią wektorową \mathcal{H} stwarzyszona jest przestrzeń \mathcal{H}^* zwana przestrzenią dualną. Jest to zbiór wszystkich funkcjonałów liniowych na \mathcal{H} . Można wykazać, że przestrzeń dualna \mathcal{H}^* ma także strukturę przestrzeni wektorowej. Liniowość funkcjonałów oznacza, że χ z przestrzeni \mathcal{H}^* określa odwzorowanie

$$\mathcal{H} \ni |\psi\rangle \xrightarrow{\chi \in \mathcal{H}^*} \chi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C}, \quad (30.1)$$

które jest liniowe, to znaczy

$$\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\chi(|\psi_1\rangle) + \lambda_2\chi(|\psi_2\rangle), \quad (30.2)$$

czyli efekt działania funkcjonału na kombinację liniową wektorów jest kombinacją liniową efektów działania funkcjonału na poszczególne składniki kombinacji.

Należy zwrócić uwagę, że nie wolno mylić funkcjonałów liniowych z operatorami liniowymi. Te pierwsze przyporządkowują ketowi liczby zespolone, zaś operator przekształca ket (czyli wektor) na jakiś inny ket (wektor).

Każdy element przestrzeni dualnej będziemy nazywać *bra* i oznaczać go $\langle \psi | \in \mathcal{H}$. Działanie bra na ket $|\psi\rangle$ daje liczbę zespoloną. Sugeruje to związek z iloczynem skalarnym, w który wyposażona jest przestrzeń \mathcal{H} .

Każdemu ketowi $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ przyporządkowujemy bra

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \longrightarrow \langle \varphi | \in \mathcal{H}^*, \quad (30.3)$$

definiując działanie funkcjonału $\langle \varphi |$ na dowolny ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ w następujący sposób

$$(\langle \varphi |) |\psi\rangle = \langle \varphi | \psi \rangle = \begin{cases} \text{iloczyn skalarny :} \\ \langle \varphi | \psi \rangle \end{cases} \quad (30.4)$$

Widzimy więc, że sposoby zapisu iloczynu skalarnego i efektu działania bra (funkcjonału) na ket (wektor) nieprzypadkowo są identyczne. Ta identyczność zapisu każe jednak postawić pytanie, czy każdemu ketowi – wektorowi z przestrzeni Hilberta, odpowiada jakieś bra – funkcjonał liniowy z przestrzeni dualnej?

Odpowiedź brzmi: tak. Każdemu ketowi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ odpowiada bra $\langle\psi| \in \mathcal{H}^*$. Natomiast pytanie odwrotne: czy każdemu bra odpowiada ket (a więc czy odpowiedniość jest jedno-jednoznaczna), jest trudniejsze. Dla przestrzeni skończenie wymiarowych odpowiedzią jest jednoznaczne tak. W przestrzeniach nieskończonym wielowymiarowych sprawa jest subtelniejsza. Nie będziemy tu wchodzić w niuanse natury matematycznej. Dla naszych celów (zastosowanie w teorii fizycznej, jaką jest mechanika kwantowa) można uważać, że rzeczywiście każdemu ketowi $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ odpowiada bra $\langle\psi| \in \mathcal{H}^*$ i na odwrót. W świetle tych uwag można przyjąć, że przestrzenie wektorowe \mathcal{H} i \mathcal{H}^* są izomorficzne, a więc można je utożsamić.

Odpowiedniość pomiędzy ketami i bra (tj. pomiędzy przestrzeniami \mathcal{H} i \mathcal{H}^*) oznaczyliśmy znakiem \dagger i nazwaliśmy sprzężeniem hermitowskim

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle \xleftarrow{\text{operacja } \dagger} |\varphi\rangle^\dagger = \langle\varphi| \in \mathcal{H}^*, \quad (30.5)$$

o własności $|\varphi\rangle^{\dagger\dagger} = |\varphi\rangle$. Omawiając tę operację stwierdziliśmy, że jest ona antyliniowa. Wykażemy teraz, że tak jest rzeczywiście. Niech ket (wektor) $|f\rangle$ będzie kombinacją liniową

$$|f\rangle = \lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle \quad (30.6)$$

Odpowiada mu bra $\langle f| = |f\rangle^\dagger$. Znajdziemy $\langle f|$ wiedząc, że działanie $\langle f|$ na dowolny ket (wektor) $|\psi\rangle$ sprowadza się do iloczynu skalarnego wektorów $|f\rangle$ i $|\psi\rangle$ w tej właśnie kolejności, tj. do $\langle f|\psi\rangle$. Lecz $|f\rangle$ jest kombinacją liniową (30.6), zatem

$$\langle f|\psi\rangle = \langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^* \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^* \langle\varphi_2|\psi\rangle, \quad (30.7)$$

co wynika z antyliniowości iloczynu skalarnego w pierwszym składniku. Prawa strona wzoru (30.7) informuje nas, że efekt działania bra $\langle f|$ na dowolny ket jest równy efektowi działania kombinacji liniowej

$$\langle f| = \lambda_1^* \langle\varphi_1| + \lambda_2^* \langle\varphi_2|, \quad (30.8)$$

Zestawiając (30.6) i (30.8) stwierdzamy, że kombinacja liniowa wektorów z \mathcal{H} przechodzi w kombinację antyliniową bra (funkcjonałów liniowych). Stwierdzenie to, w połączeniu z określeniem operacji \dagger w (30.5) pozwala napisać

$$|f\rangle^\dagger = (\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle)^\dagger = \lambda_1^* \langle\varphi_1| + \lambda_2^* \langle\varphi_2| = \langle f|. \quad (30.9)$$

Uzyskany wynik jest spójny z określeniem operacji \dagger w (30.5). Rzeczywiście, niech

$|f\rangle$ będzie kombinacją liniową jak w (30.6). Wówczas dostajemy

$$\begin{aligned} (|f\rangle)^{\dagger\dagger} &= [\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle]^{\dagger\dagger} \\ &= [\lambda_1^* \langle \varphi_1 | + \lambda_2^* \langle \varphi_2 |]^{\dagger} \\ &= \lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle = |f\rangle, \end{aligned} \quad (30.10)$$

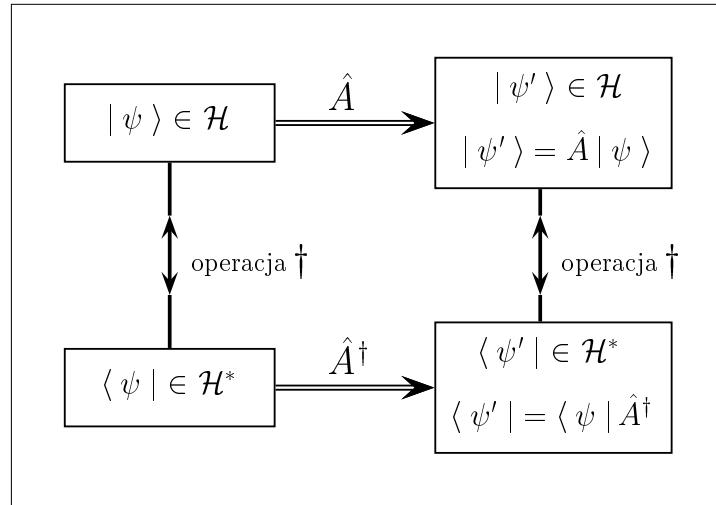
bowiem dwukrotnie korzystamy z antyliniowości odpowiedniości pomiędzy ketami i bra.

30.2 Operatory i ich sprzężenia

W głównej części wykładu omawiając operatory $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ wskazywaliśmy, że sprzężenie hermitowskie operatora jest sprawą nieco subtelniejszą niż to z pozoru wygląda. Jeśli operator \hat{A} odwzorowuje ket $|\psi\rangle$ na ket $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ to wówczas ketowi temu odpowiada

$$\langle\psi'| = (|\psi'\rangle)^{\dagger} = \langle\psi|\hat{A}^{\dagger}, \quad (30.11)$$

czyli $\langle\psi|\hat{A}^{\dagger}$ to nowe bra – funkcjonał liniowy działający na kety z przestrzeni \mathcal{H} . Sugeruje to, że na operator \hat{A}^{\dagger} można spojrzeć jako na odwzorowanie w przestrzeni dualnej \mathcal{H}^* . Formalna relacja (30.11) może być wyjaśniona za pomocą poniższego diagramu Widzimy



Rys. 30.1: Definicja operatora sprzężonego \hat{A}^{\dagger} . Diagram ilustruje wzajemne odpowiedniości ketów i bra powiązanych przez operatory \hat{A} oraz \hat{A}^{\dagger} . Pionowe linie odpowiadają antyliniowej operacji \dagger zdefiniowanej w (30.5). Poziome linie podwójne definiują formalne działanie operatora \hat{A} i operatora \hat{A}^{\dagger} doń sprzężonego.

więc, że operator \hat{A}^{\dagger} rzeczywiście może być interpretowany jako odwzorowanie $\hat{A}^{\dagger} : \mathcal{H}^* \rightarrow \mathcal{H}^*$.

Twierdzenie 30.1 *Relacja przyporządkowania*

$$\mathcal{H}^* \ni \langle \psi | \xrightarrow{\hat{A}^\dagger} \langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \in \mathcal{H}^*, \quad (30.12)$$

jest liniowa w tym znaczeniu, że bra będącemu kombinacji liniowej $\langle \chi | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |$, gdzie $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$, przyporządkowuje nowe bra $\langle \chi' | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^\dagger + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^\dagger$.

Dowód. Bra $\langle \chi | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |$ odpowiada (antyliniowość) ketowi $|\chi\rangle = \lambda_1^* |\varphi_1\rangle + \lambda_2^* |\varphi_2\rangle$. Operator \hat{A} (z założenia liniowy) działając na $|\chi\rangle$ produkuje

$$|\chi'\rangle = \hat{A}|\chi\rangle = \lambda_1^* \hat{A}|\varphi_1\rangle + \lambda_2^* \hat{A}|\varphi_2\rangle = \lambda_1^* |\varphi'_1\rangle + \lambda_2^* |\varphi'_2\rangle. \quad (30.13)$$

Powstały ket $|\chi'\rangle$ (antyliniowo) odpowiada bra

$$\langle \chi' | = \lambda_1 \langle \varphi'_1 | + \lambda_2 \langle \varphi'_2 | = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^\dagger + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^\dagger. \quad (30.14)$$

Wobec tego mamy

$$\langle \chi | \hat{A}^\dagger = [\lambda_1 \langle \varphi_1 | + \lambda_2 \langle \varphi_2 |] \hat{A}^\dagger = \lambda_1 \langle \varphi_1 | \hat{A}^\dagger + \lambda_2 \langle \varphi_2 | \hat{A}^\dagger, \quad (30.15)$$

czyli mamy wykazaną liniowość relacji (30.12). ■

Operatory \hat{A} i \hat{A}^\dagger odwzorowują w siebie dwie, w zasadzie różne, przestrzenie. Ponieważ jednak możemy uznać te przestrzenie za izomorficzne, więc rozróżnienie pomiędzy dziedzinami obydwóch operatorów zanika. W tym świetle, szczególnie wyraźna jest zaleta notacji Diraca polegająca na tym, że możemy się nią efektywnie posługiwać bez wnikania w omawiane niuanse matematyczne.

Jak wspominaliśmy, wygodnie jest przyjąć następujące określenie operatora sprzężonego (por. (4.34), tj.

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \varphi \rangle &= (\langle \psi | \hat{A}^\dagger) | \varphi \rangle = [\langle \varphi | (\hat{A} | \psi \rangle)]^* \\ &= \langle \varphi | \hat{A} | \psi \rangle^*, \end{aligned} \quad (30.16)$$

co musi zachodzić dla dowolnych $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Nawiąsy w kolejnych równościach pozwalają lepiej zidentyfikować obiekty z jakimi mamy do czynienia. W końcu jednak, notacja Diraca umożliwia ich opuszczenie.

Twierdzenie 30.2 *Operacja sprzężenia hermitowskiego operatorów ma własności:*

$$(a).(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}, \quad (30.17a)$$

$$(b).(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger, \quad (30.17b)$$

$$(c).(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger, \quad (30.17c)$$

$$(d).(\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \quad (30.17d)$$

Dowód. (a). Zapiszmy relację (30.16) dla dowolnych wektorów $|\eta\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$ i dla pewnego operatora \hat{B}

$$\langle \eta | \hat{B} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{B}^\dagger | \eta \rangle^*. \quad (30.18)$$

Podstawmy dalej $\hat{B} = \hat{A}^\dagger$ i weźmy sprzężenie zespolone obu stron

$$\langle \eta | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle^* = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} | \eta \rangle. \quad (30.19)$$

Stosując po lewej stronie (30.16) dostajemy

$$\langle \phi | \hat{A} | \eta \rangle = \langle \phi | \hat{A}^{\dagger\dagger} | \eta \rangle. \quad (30.20)$$

Z dowolności wektorów $|\phi\rangle$ i $|\eta\rangle$ wynika teza (30.17a).

(b). Bra $\langle \chi | = \langle \psi | (\lambda \hat{A})^\dagger$ (przy dowolnym $\langle \psi | \in \mathcal{H}^*$) odpowiada ket $(\lambda \hat{A})|\psi\rangle = \hat{A}\lambda|\psi\rangle = \hat{A}|\lambda\psi\rangle$. Temu zaś ketowi odpowiada bra $\langle \lambda\psi | \hat{A}^\dagger = \lambda^* \langle \psi | \hat{A}^\dagger$ (z antyliniowości typu (30.8)). Wobec przemienności liczb z innymi wielkościami mamy

$$\langle \psi | (\lambda \hat{A})^\dagger = \langle \chi | = \langle \psi | \lambda^* \hat{A}^\dagger. \quad (30.21)$$

Z dowolności bra $\langle \psi |$ wynika teza (30.17b).

(c). Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ – dowolny ket. Wówczas $|\psi'\rangle = (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle$, i ketowi temu odpowiada bra

$$\langle \psi' | = \langle \psi | (\hat{A} + \hat{B})^\dagger. \quad (30.22)$$

Z drugiej strony mamy $|\psi'\rangle = \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle = |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle$. Ketowi temu odpowiada

$$\langle \psi' | = \langle \psi_1 | + \langle \psi_2 | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger + \langle \psi | \hat{B}^\dagger. \quad (30.23)$$

Zestawiając prawe strony (30.22) i (30.23), widzimy, że z dowolności $\langle \psi |$ wynika teza (30.17c).

(d). Niech $|\psi\rangle$ będzie dowolny. Konstruujemy według przepisu (30.11) odpowiedniości

$$|\psi'\rangle = \hat{B}|\psi\rangle \rightarrow \langle\psi'| = \langle\psi|\hat{B}^\dagger, \quad (30.24a)$$

$$|\psi''\rangle = \hat{A}|\psi'\rangle \rightarrow \langle\psi''| = \langle\psi'|\hat{A}^\dagger. \quad (30.24b)$$

Łaczac powyższe zależności dostajemy ciąg równości

$$\langle \psi'' | = \langle \psi' | \hat{A}^\dagger = (\langle \psi | \hat{B}^\dagger) \hat{A}^\dagger = \langle \psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \quad (30.25)$$

Z drugiej strony, z (30.11) także wynika,

$$|\psi''\rangle = (\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle \rightarrow \langle\psi''| = \langle\psi|(\hat{A}\hat{B})^\dagger. \quad (30.26)$$

Z porównania prawych stron w (30.25) i (30.26), a także z dowolnością keta $|\psi\rangle$ (a więc również bra $\langle\psi|$ jest dowolne), wynika już teza (30.17d). ■

Rozdział 31

Reprezentacje w przestrzeni Hilberta

31.1 Reprezentacje – dyskusja praktyczna

31.1.1 Wprowadzenie

W głównej części wykładu problem reprezentacji – sposobu konstrukcji funkcji falowych w określonej bazie, omówiliśmy w sposób dość abstrakcyjny. Tutaj zajmiemy się kwestiami bardziej praktycznymi. Niech więc Λ będzie pewną wielkością fizyczną, której odpowiada operator hermitowski–obserwabla $\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^\dagger$. Nie ma potrzeby precyzować jej sensu fizycznego. Nasze rozważania będą mieć charakter ogólny, niezależny od sensu fizycznego obserwabli $\hat{\Lambda}$. Zagadnienie własne dla dyskutowanej obserwabli ma postać

$$\hat{\Lambda} |\varphi_n\rangle = \lambda_n |\varphi_n\rangle, \quad |\varphi_n\rangle \in \mathcal{H}, \quad \lambda_n \in \mathbb{R}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (31.1)$$

Ponieważ $\hat{\Lambda}$ jest obserwabłą, więc jej wektory własne tworzą bazę spełniającą relacje

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm} \quad - \quad \text{ortonormalność}, \quad (31.2a)$$

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = \hat{\mathbf{1}} \quad - \quad \text{zupełność}. \quad (31.2b)$$

Zwróćmy uwagę, że milczącą przyjęliśmy, iż wartości własne λ_n są niezdegenerowane (co sprawia, że wystarcza jeden indeks) oraz że zbiór wartości własnych (a więc i wektorów własnych) jest przeliczalny, dzięki czemu występują delta Kroneckera, a nie Diraca.

Mamy więc pełną analogię z założeniami omówionymi przy wprowadzaniu formalnej (ogólnej) reprezentacji U . Możemy bazę $\{|\varphi_n\rangle\}$ nazwać reprezentacją Λ i powtórzyć całą (dość formalną) konstrukcję reprezentacji Λ , zamiast U . Postępując w ten sposób nie otrzymamy, ani też nie powiemy, niczego istotnie nowego.

Wybierzymy inną drogę rozważań. W sytuacji praktycznej, najczęściej pracujemy w reprezentacji położeniowej. Dlatego też będziemy starać się połączyć dotychczasowe wyniki dotyczące formalnej dyskusji w języku przestrzeni Hilberta z opisem w ramach reprezentacji położeniowej. Jako reprezentację U wybierzymy reprezentację położeniową $\{|\vec{r}\rangle\}$

numerowaną przez wektor \vec{r} i spełniającą relacje

$$\langle \vec{r}_1 | \vec{r}_2 \rangle = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad - \quad \text{ortonormalność,} \quad (31.3a)$$

$$\int d^3r | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | = \hat{1} \quad - \quad \text{zupełność.} \quad (31.3b)$$

Druga z powyższych relacji bywa też zwana rozkładem jedynki. Zgodnie z wprowadzonym w (10.9) nazewnictwem, wielkość

$$\varphi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle, \quad \text{przy czym} \quad \varphi_n^*(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle^* = \langle \varphi_n | \vec{r} \rangle \quad (31.4)$$

nazwiemy funkcją własną obserwabli Λ w reprezentacji położeniowej. Celem poniższych rozważań jest połączenie formalnych aspektów reprezentacji w przestrzeni \mathcal{H} , z aspektami praktycznymi, związanymi bezpośrednio z technikami obliczeniowymi właściwymi dla przestrzeni funkcyjnej L^2 – przestrzeni funkcji zespolonych, całkowalnych z kwadratem, jakimi są właśnie funkcje własne obserwabli Λ , tj. funkcje $\varphi_n(\vec{r})$.

31.1.2 Dyskusja zagadnień praktycznych

Stany własne obserwabli $\hat{\Lambda}$. Ortonormalność i zupełność

Formalna relacja ortogonalności dla stanów własnych obserwabli Λ ma postać (31.2a). Przechodzimy do przestrzeni funkcyjnej – to jest do reprezentacji położeniowej

$$\delta_{mn} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \int d^3r \langle \varphi_m | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \varphi_m \rangle = \int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r}). \quad (31.5)$$

Druga równość wynika z rozkładu jedynki (31.3b) w reprezentacji położeniowej, a trzecia z definicji (31.4).

Podobnie analizujemy relację zupełności (31.2b). Jako punkt wyjścia bierzemy ortonormalność stanów reprezentacji położeniowej, tj. formułę (31.3a). A zatem mamy

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \sum_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \vec{r}' \rangle = \sum_n \varphi_n(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}'). \quad (31.6)$$

Otrzymane wyrażenia ilustrują związek między formalizmem przestrzeni Hilberta, a językiem znanym ze standardowych przestrzeni funkcyjnych.

Równanie własne obserwabli $\hat{\Lambda}$

Wróćmy teraz do zagadnienia własnego (31.1). Na obie jego strony podzieliła lewostronnie bra $\langle \vec{r} |$. Otrzymamy

$$\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \langle \vec{r} | \lambda_n | \varphi_n \rangle = \lambda_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle = \lambda_n \varphi_n(\vec{r}), \quad (31.7)$$

bowiem liczbę λ_n można wyciągnąć na zewnątrz elementu macierzowego. Powyższa formuła sugeruje zapis $\hat{\Lambda} \varphi_n(\vec{r}) = \lambda_n \varphi_n(\vec{r})$, a więc utożsamienie operatora $\hat{\Lambda}$ z jego odpowiednikiem $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej. Jak wiemy, w ogólnym przypadku, sugestia taka jest nieuzasadniona. Zawsze prawidłowy jest natomiast zapis

$$\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \int d^3r' \langle \vec{r} | \Lambda | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \varphi_n \rangle = \int d^3r' \langle \vec{r} | \Lambda | \vec{r}' \rangle \varphi_n(\vec{r}'). \quad (31.8)$$

Łącząc wyrażenia (31.8) i (31.7) w oczywisty sposób otrzymujemy

$$\int d^3r' \langle \vec{r} | \Lambda | \vec{r}' \rangle \varphi_n(\vec{r}') = \lambda_n \varphi_n(\vec{r}), \quad (31.9)$$

Funkcje $\varphi_n(\vec{r})$ nie są tu dowolne, (funkcje własne obserwabli Λ), a zatem nie wolno wnioskować czegokolwiek o elemencie macierzowym $\langle \vec{r} | \Lambda | \vec{r}' \rangle$ operatora $\hat{\Lambda}$ w reprezentacji położeniowej. Do dyskusji działania operatora $\hat{\Lambda}$ na funkcje falowe wróćmy nieco dalej.

Element macierzowy $\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \vec{r}' \rangle$

Skupmy się najpierw na bardziej formalnych aspektach. Stosując dwukrotnie relację zupełności dla stanów własnych obserwabli Λ otrzymujemy

$$\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \vec{r}' \rangle = \sum_m \sum_n \langle \vec{r} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \vec{r}' \rangle. \quad (31.10)$$

Z zagadnienia własnego (31.1) i warunku ortogonalności (31.2a) dalej wynika, że

$$\langle \varphi_m | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \lambda_n | \varphi_n \rangle = \lambda_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \lambda_n \delta_{mn}, \quad (31.11)$$

A zatem z (31.10) dostajemy

$$\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \vec{r}' \rangle = \sum_m \sum_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle \lambda_n \delta_{mn} \langle \varphi_m | \vec{r}' \rangle = \sum_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle \lambda_n \langle \varphi_n | \vec{r}' \rangle \quad (31.12)$$

Odrodnotujmy, że wobec dowolności bra $\langle \vec{r} |$ i keta $| \vec{r}' \rangle$ z powyższej równości dostajemy

$$\hat{\Lambda} = \sum_n | \varphi_n \rangle \lambda_n \langle \varphi_n |. \quad (31.13)$$

co oczywiście stanowi rozkład spektralny obserwabli $\hat{\Lambda}$.

W wielu praktycznych przypadkach obserwabla $\hat{\Lambda}$ odpowiada wielkości fizycznej mającej swój odpowiednik w mechanice klasycznej (np. hamiltonian, czy moment pędu). Posługując się wówczas zasadą odpowiedniości potrafimy skonstruować operator $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej

$$\hat{\Lambda}^{(r)} = \hat{\Lambda}^{(r)}(\vec{r}, -i\hbar\nabla). \quad (31.14)$$

Sytuacja ulega wtedy uproszczeniu, bowiem jak wiemy z ogólnej teorii

$$\langle \vec{r} | | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Lambda}^{(r)}. \quad (31.15)$$

W takim wypadku równanie własne (31.9) redukuje się do

$$\hat{\Lambda}^{(r)} \varphi_n(\vec{r}) = \lambda_n \varphi_n(\vec{r}). \quad (31.16)$$

31.1.3 Dowolny stan $|\psi\rangle$

Niech $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie dowolnym stanem z przestrzeni \mathcal{H} rozpiętej przez stany własne obserwabli $\hat{\Lambda}$. Wyrażenie $\langle \vec{r} | \psi \rangle \equiv \psi(\vec{r})$ jest funkcją falową w reprezentacji położeniowej. Wektory $\{|\varphi_n\rangle\}$ tworzą bazę w \mathcal{H} , więc stan $|\psi\rangle$ możemy przedstawić jako kombinację liniową

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle, \quad (31.17)$$

Widzimy więc, że bra $\langle \vec{r} |$ działając na kety produkuje

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle = \sum_n C_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle = \sum_n C_n \varphi_n(\vec{r}). \quad (31.18)$$

Mamy więc (w reprezentacji położeniowej) standardowy rozkład dowolnej funkcji falowej $\psi(\vec{r})$ na funkcje własne obserwabli $\hat{\Lambda}$.

Zróbjmy teraz inaczej, podziałajmy bra $\langle \varphi_m |$ na obie strony rozkładu (31.17). Z orthonormalności (31.2a) bazy w \mathcal{H} wynika więc

$$\langle \varphi_m | \psi \rangle = \sum_n C_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m. \quad (31.19)$$

Odwracając powyższą relację, korzystamy z zupełności reprezentacji $|\vec{r}\rangle$ i z definicji (31.4). W rezultacie otrzymujemy dobrze znane wyrażenie dla współczynników rozkładu funkcji $\psi(\vec{r})$ na funkcje bazy

$$C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle = \int d^3r \langle \varphi_n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}), \quad (31.20)$$

Zgodnie z terminologią wprowadzoną w relacji (9.30) współczynniki $C_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle$ możemy nazwać funkcjami falowymi stanu $|\psi\rangle$ w reprezentacji stanów własnych obserwabli $\hat{\Lambda}$ (w reprezentacji Λ). Jednocześnie, współczynniki C_n interpretujemy jako amplitudy prawdopodobieństwa tego, że układ w stanie opisanym funkcją falową $\psi(\vec{r})$ da w wyniku pomiaru wielkości Λ wartość własną λ_α .

Stan $|\psi\rangle$ powinien być unormowany. Z rozkładu (31.17) otrzymujemy

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n C_n^* \langle \varphi_n | \sum_m C_m | \varphi_m \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle \\ &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \delta_{nm} = \sum_n |C_n|^2, \end{aligned} \quad (31.21)$$

a zatem odtwarza się dobrze znany wzór normalizacyjny dla współczynników rozkładu funkcji falowej w bazie funkcji własnych obserwabli.

Działanie obserwabli $\hat{\Lambda}$

Rozważmy jeszcze działanie operatora $\hat{\Lambda}$ na dowolny stan $|\psi\rangle$. Można to zrobić na różne (wzajemnie zgodne) sposoby. Zanalizujmy ket powstały z $\hat{\Lambda} |\psi\rangle$ w reprezentacji położeniowej

niowej. A więc pisząc z lewej bra $\langle \vec{r} |$ mamy

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \psi \rangle &= \sum_n \langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \psi \rangle \\ &= \sum_n C_n \lambda_n \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle = \sum_n C_n \lambda_n \varphi_n(\vec{r}),\end{aligned}\quad (31.22)$$

co znów odtwarza skądiną dobrze znane relacje. Jeśli znamy postać operatora $\hat{\Lambda}^{(r)}$ w reprezentacji położeniowej (tj znamy (31.14) i (31.15)), wówczas formula (31.22) może być zapisana

$$\langle \vec{r} | \hat{\Lambda} | \psi \rangle = \hat{\Lambda}^{(r)} \langle \vec{r} | \psi \rangle = \hat{\Lambda}^{(r)} \psi(\vec{r}) = \sum_n \lambda_n C_n \varphi_n(\vec{r}), \quad (31.23)$$

co, w ogólnym przypadku nie jest znaczącym uproszczeniem, lecz ładnie pokazuje wewnętrzną zgodność formalizmu.

Funkcje własne $\hat{\Lambda}$ w reprezentacji pędowej

Funkcja $\varphi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle$ jest funkcją własną obserwabli Λ w reprezentacji położeniowej. Równie dobrze możemy zbudować reprezentację pędową, w której funkcjami własnymi obserwabli $\hat{\Lambda}$ będą funkcje $\tilde{\varphi}_n(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \varphi_n \rangle$. W myśl ogólnych zasad, bez trudu wyrażamy je przez odpowiednie funkcje w reprezentacji położeniowej

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_n(\vec{p}) &= \langle \vec{p} | \varphi_n \rangle = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle = \int d^3r \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^* \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \varphi_n(\vec{r}),\end{aligned}\quad (31.24)$$

gdzie skorzystaliśmy z wyrażenia (10.54) określającego $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ – funkcję własną pędu w reprezentacji położeniowej. W analogiczny sposób "odwrotną" relację zapisujemy w postaci

$$\begin{aligned}\varphi_n(\vec{r}) &= \langle \vec{r} | \varphi_n \rangle = \int d^3p \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \varphi_n \rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \tilde{\varphi}_n(\vec{p})\end{aligned}\quad (31.25)$$

Widzimy więc, zgodnie z oczekiwaniem, że funkcje własne obserwabli $\hat{\Lambda}$ w reprezentacjach położeniowej i pędowej tworzą parę transformat Fouriera.

31.1.4 Uwagi końcowe

W powyższej dyskusji tak naprawdę nie wprowadziliśmy żadnych nowych pojęć. Pokazaliśmy, jak formalne ujęcie zagadnienia własnego (31.1) obserwabli Λ , "tłumaczy się" na język reprezentacji położeniowej. To ostatnie sformułowanie jest typowe, w sensie, że najczęściej spotykane, tak w literaturze, jak i w zastosowaniach. Nasze wyprowadzenie pokazuje jakie są wewnętrzne związki formalizmu mechaniki kwantowej. Chodzi tu

przede wszystkim o relacjach pomiędzy abstrakcyjnym ujęciem w przestrzeni Hilberta \mathcal{H} (w notacji Diraca), a praktycznymi obliczeniami, które zwykle prowadzimy w przestrzeni funkcji falowych. W tej ostatniej mamy bowiem praktyczne narzędzia matematyczne, które pozwalają uzyskać konkretne wyniki ilościowe.

31.2 Zmiany reprezentacji

31.2.1 Dwie reprezentacje: "stara" i "nowa"

Rozważmy przestrzeń wektorową \mathcal{H} stanów, w której mamy dwie różne bazy, czy też w myśl przyjętej terminologii, dwie reprezentacje

$$\{ |u_n\rangle \} = \begin{cases} \text{pierwsza ("stara")}, \\ \text{reprezentacja } U \\ \text{dyskretna.} \end{cases} \quad \{ |v_\alpha\rangle \} = \begin{cases} \text{druga ("nowa")}, \\ \text{reprezentacja } V \\ \text{ciągła.} \end{cases} \quad (31.26)$$

Z założenia obie reprezentacje odpowiadają bazom ortonormalnym i zupełnym. Dla pierwszej z nich "starej",

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (31.27)$$

i dla drugiej "nowej"

$$\langle v_\alpha | v_\beta \rangle = \delta(\alpha - \beta), \quad \int d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (31.28)$$

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ możemy rozłożyć w każdej z baz

$$|\psi\rangle = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| \psi \rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle, \quad \text{gdzie } c_n = \langle u_n | \psi \rangle \quad (31.29a)$$

$$|\psi\rangle = \int d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| \psi \rangle = \int d\alpha |v_\alpha\rangle C(\alpha), \quad (31.29b)$$

gdzie $C(\alpha) = \langle v_\alpha | \psi \rangle$. Oczywiście wektory jednej z baz można zapisać w drugiej

$$|v_\alpha\rangle = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| v_\alpha \rangle, \quad (31.30a)$$

$$|u_n\rangle = \int d\alpha |v_\alpha\rangle \langle v_\alpha| u_n \rangle. \quad (31.30b)$$

Iloczyny skalarne występujące w powyższych związkach możemy uważać za macierze

$$\langle u_n | v_\alpha \rangle = T_{n\alpha}, \quad (31.31a)$$

$$\langle v_\alpha | u_n \rangle = S_{\alpha n}. \quad (31.31b)$$

Korzystając z własności iloczynu skalarnego

$$S_{\alpha n} = \langle v_\alpha | u_n \rangle = \langle u_n | v_\alpha \rangle^* = T_{n\alpha}^* = (T^\dagger)_{\alpha n}. \quad (31.32)$$

Możemy także rozważyć "odwrotne" relacje

$$T_{n\alpha} = \langle u_n | v_\alpha \rangle = \langle v_\alpha | u_n \rangle^* = S_{n\alpha}^* = (S^\dagger)_{\alpha n}. \quad (31.33)$$

Traktując formalnie powyższe wyniki, możemy stwierdzić, że obie macierze są wzajemnymi sprzężeniami hermitowskimi

$$S = T^\dagger, \quad \text{lub} \quad T = S^\dagger, \quad (31.34)$$

przy czym podkreślamy, że mówimy o macierzach, a nie o operatorach.

31.2.2 Własności transformacji

Unitarność transformacji zmiany reprezentacji

Przeanalizujmy konsekwencje ortonormalności obu baz. Dla bazy "starej", z zupełności "nowej"

$$\delta_{mn} = \langle u_m | u_n \rangle = \int d\alpha \langle u_m | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | u_n \rangle. \quad (31.35)$$

Według oznaczeń (31.31), a także z (31.32) mamy dalej

$$\delta_{mn} = \int d\alpha T_{m\alpha} S_{\alpha n} = \int d\alpha T_{m\alpha} (T^\dagger)_{\alpha n} = (T T^\dagger)_{mn}. \quad (31.36)$$

Stąd wnioskujemy, że

$$T T^\dagger = \hat{\mathbf{1}} = S^\dagger S. \quad (31.37)$$

Analogicznie z normowania bazy "nowej" wynika

$$\begin{aligned} \delta(\alpha - \beta) &= \langle v_\alpha | v_\beta \rangle = \sum_n \langle v_\alpha | u_n \rangle \langle u_n | v_\beta \rangle = \sum_n S_{\alpha n} T_{n\beta} \\ &= \sum_n S_{\alpha n} S_{\beta n}^* = \sum_n S_{\alpha n} (S^\dagger)_{n\beta} = (S S^\dagger)_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (31.38)$$

A zatem mamy relację analogiczną do (31.37), a mianowicie

$$S S^\dagger = \hat{\mathbf{1}} = T^\dagger T. \quad (31.39)$$

Uzyskane związki (31.34), (31.37) oraz (31.39) pozwalają więc wnioskować, że macierze S , T są unitarne.

Zmiana (transformacja) składowych keta

W obu bazach wyrażamy wektor $|\psi\rangle$ (jeden i ten sam) za pomocą wzorów (31.29). Szukamy związków pomiędzy współczynnikami c_n w "starej", a $C(\alpha)$ w "nowej" bazie. Z zupełności bazy starej mamy

$$C(\alpha) = \langle v_\alpha | \psi \rangle = \sum_n \langle v_\alpha | u_n \rangle \langle u_n | \psi \rangle = \sum_n S_{\alpha n} c_n, \quad (31.40)$$

lub na odwroć

$$c_n = \langle u_n | \psi \rangle = \int d\alpha \langle u_n | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \psi \rangle = \int d\alpha T_{n\alpha} C(\alpha) \quad (31.41)$$

Nietrudno sprawdzić wewnętrzną spójność przekształceń. Na przykład, do (31.41) podstawiamy (31.40). Stosując po drodze (31.32) otrzymujemy

$$\begin{aligned} c_n &= \int d\alpha T_{n\alpha} \left(\sum_m S_{\alpha m} c_m \right) = \sum_m \left(\int d\alpha T_{n\alpha} S_{\alpha m} \right) c_m \\ &= \sum_m \left[\int d\alpha T_{n\alpha} (T^\dagger)_{\alpha m} \right] c_m \\ &= \sum_m [T T^\dagger]_{nm} c_m = \sum_m \delta_{nm} c_m = c_n, \end{aligned} \quad (31.42)$$

co wynika z unitarności macierzy T .

Transformacja składowych bra

Zależność pomiędzy ketami i bra jest antyliniowa. Tak więc ketowi o rozkładzie (31.29a) w starej bazie odpowiada bra $\langle \psi | = \sum_n c_n^* \langle u_n |$. Wobec tego

$$\begin{aligned} \langle \psi | &= \sum_n \langle u_n | \psi \rangle^* \langle u_n | = \sum_n \langle \psi | u_n \rangle \langle u_n | = \sum_n \int d\alpha \langle \psi | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | u_n \rangle \langle u_n | \\ &= \int d\alpha \langle \psi | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | = \int d\alpha C^*(\alpha) \langle v_\alpha |, \end{aligned} \quad (31.43)$$

co stanowi poprawne przedstawienie bra w nowej bazie (w reprezentacji V). Współczynniki rozkładów związane są relacją

$$C^*(\alpha) = \langle \phi | v_\alpha \rangle = \sum_n \langle \psi | u_n \rangle \langle u_n | v_\alpha \rangle = \sum_n c_n^* T_{n\alpha}, \quad (31.44)$$

gdzie w ostatnim kroku wykorzystaliśmy (31.31a). Ponieważ $T_{n\alpha} = (S^\dagger)_{n\alpha}$ więc

$$C^*(\alpha) = \sum_n c_n^* (S^\dagger)_{n\alpha}, \quad (31.45)$$

co jest po prostu relacją sprzężoną do (31.40) i czego należało oczekiwąć. Łatwo jest odwrócić powyższe wyrażenie, otrzymamy wtedy

$$c_n^* = \int d\alpha C^*(\alpha) (T^\dagger)_{\alpha n} = \int d\alpha C^*(\alpha) S_{n\alpha}, \quad (31.46)$$

co z kolei jest sprzężeniem (31.41).

Zachowanie iloczynu skalarnego

Jak wiemy, macierze unitarne zachowują iloczyn skalarny (pozostawiając bez zmian jego wartość). Sprawdzimy, że tak jest rzeczywiście. W starej bazie dla dwóch wektorów $|\psi\rangle$ i $|\varphi\rangle$ iloczyn skalarny wyraża się

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_n b_n^* c_n, \quad (31.47)$$

gdzie $b_n = \langle u_n | \varphi \rangle$, zaś $c_n = \langle u_n | \psi \rangle$. Przechodząc do nowej bazy, stare współczynniki wyrażamy przez nowe. Robimy to za pomocą formuły (31.41)

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_n \left(\int d\alpha T_{n\alpha} B(\alpha) \right)^* \int d\beta T_{n\beta} C(\beta) \quad (31.48)$$

gdzie teraz $B(\alpha) = \langle v_\alpha | \varphi \rangle$ oraz $C(\beta) = \langle v_\beta | \psi \rangle$. Dalej otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \psi \rangle &= \int d\alpha \int d\beta \sum_n B^*(\alpha) C(\beta) T_{n\alpha} T_{n\beta} \\ &= \int d\alpha \int d\beta \sum_n B^*(\alpha) C(\beta) (T^\dagger)_{\alpha n} T_{n\beta} \\ &= \int d\alpha \int d\beta B^*(\alpha) C(\beta) \delta(\alpha - \beta), \end{aligned} \quad (31.49)$$

na mocy unitarności macierzy T . Wykonując pozostałe całkowanie mamy

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int d\alpha B^*(\alpha) C(\alpha) = \int d\alpha \langle \varphi | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \psi \rangle, \quad (31.50)$$

gdzie na mocy zupełności reprezentacji V stwierdzamy, że wynik jest poprawny. A więc ten sam iloczyn skalarny możemy obliczać w dowolnej bazie (reprezentacji). Innymi słowy zmiana reprezentacji za pomocą macierzy unitarnych nie zmienia iloczynu skalarnego.

Oczywiście automatycznie wnioskujemy, że norma wektora także nie ulega zmianie przy przechodzeniu od jednej reprezentacji do drugiej.

Zmiana (transformacja) elementów macierzowych

Niech \hat{A} będzie operatorem odpowiadającym pewnej wielkości fizycznej. Elementy macierzowe tego operatora możemy oczywiście obliczać w obu bazach (reprezentacjach)

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle \quad \text{lub} \quad A_{\alpha\beta} = \langle v_\alpha | \hat{A} | v_\beta \rangle. \quad (31.51)$$

Sposób indeksowania informuje nas w której bazie prowadzimy obliczenia. Szukamy związków między tymi elementami macierzowymi. Chcemy wyrazić element w nowej bazie przez (składiną znany) element w starej bazie. Korzystając dwukrotnie z warunku zupełności starej bazy dostajemy

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta} &= \langle v_\alpha | \hat{A} | v_\beta \rangle = \sum_m \sum_n \langle v_\alpha | u_m \rangle \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle \langle u_n | v_\beta \rangle \\ &= \sum_m \sum_n S_{\alpha m} A_{mn} T_{n\beta} = \sum_m \sum_n S_{\alpha m} A_{mn} (S^\dagger)_{n\beta}. \end{aligned} \quad (31.52)$$

Formalnie rzecz biorąc napiszemy

$$A_{\alpha\beta} = (S A_{[U]} S^\dagger)_{\alpha\beta}, \quad (31.53)$$

gdzie iloczyn po prawej rozumiemy jako iloczyn macierzy. Ponadto dolny wskaźnik przy operatorze A po prawej wskazuje, że bierzemy tam jego elementy macierzowe w reprezentacji U . Wzór (31.53) wskazuje więc jak przejść do reprezentacji V jeśli znany elementy macierzowe w reprezentacji U i znany macierz przejścia.

Możemy znaleźć także przejście odwrotne. Element macierzowy w reprezentacji U "starej", wyrazimy jako

$$\begin{aligned}
A_{mn} &= \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle = \int d\alpha \int d\beta \langle u_m | v_\alpha \rangle \langle v_\alpha | \hat{A} | v_\beta \rangle \langle v_\beta | u_n \rangle \\
&= \int d\alpha \int d\beta S_{\alpha m}^* A_{\alpha\beta} S_{\beta n} = \int d\alpha \int d\beta (S^\dagger)_{m\alpha} A_{\alpha\beta} S_{\beta n} \\
&= (S^\dagger A_{[V]} S)_{mn},
\end{aligned} \tag{31.54}$$

gdzie znów ostatni iloczyn na sens iloczynu macierzowego, zaś operator A bierzemy w reprezentacji V .

31.2.3 Uwagi końcowe

Niech bazę $\{|u_n\rangle\}$ (reprezentację U) generują wektory własne pewnej obserwabli \hat{B} :

$$\hat{B}|u_n\rangle = b_n|u_n\rangle, \quad (31.55)$$

(dla prostoty bez degeneracji). Rozwiążanie tego zagadnienia w reprezentacji V odpowiada znalezieniu $\langle v_\alpha | u_n \rangle$, traktowanych dla każdego, kolejnego n jako funkcje parametru α . Ze względu na równość (31.31b) rozwiązanie sprowadza się do znalezienia elementów macierzy przejścia $S_{\alpha n}$. Na mocy (31.54), dla operatora \hat{B} mamy

$$\langle u_m | \hat{B} | u_n \rangle = b_n \delta_{mn} = \int d\alpha \int d\beta (S^\dagger)_{m\alpha} A_{\alpha\beta} S_{\beta n}. \quad (31.56)$$

A więc rozwiążanie zagadnienia własnego dla \hat{B} w reprezentacji V jest równoważne znalezieniu macierzy $S_{\alpha n} = \langle v_\alpha | u_n \rangle$, która diagonalizuje macierz $B_{\alpha\beta} = \langle v_\alpha | \hat{B} | v_\beta \rangle$ – macierz operatora \hat{B} w reprezentacji V . Innymi słowy, funkcje falowe $\langle v_\alpha | u_n \rangle$ – funkcje własne operatora \hat{B} w reprezentacji V diagonalizują (zgodnie z (31.56)) macierz tego operatora zbudowaną w reprezentacji V .

Uwaga. Macierz S o elementach $S_{\alpha n} = \langle v_\alpha | u_n \rangle$ nie przedstawia żadnego operatora. Macierz reprezentująca operator dana jest w jednej wybranej bazie, na przykład $B_{mn} = \langle u_m | \hat{B} | u_n \rangle$, natomiast macierz S zależy od obu baz (reprezentacji) jednocześnie. W naszych rozważaniach macierz tę świadomie przyjęliśmy "niekwadratową" (jeden indeks dyskretny, drugi ciągły, tworzą zbiory różnej mocy). Ilustruje to dobitnie fakt, że choć mówimy o macierzach, to macierze te nie odpowiadają jakiemuś operatorowi.

W pewnych przypadkach szczególnych może się zdarzyć, że obie bazy (reprezentacje) są równoliczne. Metody przechodzenia od jednej do drugiej nie ulegają istotnym zmianom, kluczowa rolę znów odgrywa ortonormalność i zupełność obu baz.

Rozdział 32

Reprezentacje położeniowa i pędowa

32.1 Operator pędu w reprezentacji położeniowej. Twierdzenie pomocnicze

Analizując w głównej części wykładu operator pędu pokazaliśmy, że w reprezentacji położeniowej jego działanie na funkcje falowe sprowadza się do różniczkowania, to jest

$$\langle \vec{r} | P_k | \psi \rangle = P_k^{(r)} \psi(\vec{r}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{r}), \quad k = 1, 2, 3. \quad (32.1)$$

W trakcie wyprowadzenia tej formuły korzystaliśmy z twierdzenia matematycznego (z teorii dystrybucji), którego dowód naszkicujemy poniżej.

Twierdzenie 32.1 *Delta funkcja Diraca ma następującą własność*

$$\delta_{jk} \delta(\vec{r}) = -x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r}). \quad (32.2)$$

Dowód. Ścisły dowód wymaga odwołań do teorii dystrybucji, dlatego przeprowadzimy tutaj tylko intuicyjne uzasadnienie tezy. Niech $f(\vec{r})$ będzie funkcją o zwartym nośniku. Wówczas możemy napisać całkę po wielkiej objętości

$$\begin{aligned} I(V) &= \int_V d^3r f(\vec{r}) x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r}) \\ &= \int_{\partial V} dS_k f(\vec{r}) x_j \delta(\vec{r}) - \int_V d^3r \frac{\partial}{\partial x_k} (x_j f(\vec{r})) \delta(\vec{r}), \end{aligned} \quad (32.3)$$

przy czym druga równość wynika z całkowania przez części. Ponieważ możemy tak dobrać objętość całkowania, aby nośnik funkcji $f(\vec{r})$ leżał całkowicie w jej wnętrzu, więc możemy uznać, że człon brzegowy w powyższej całce znika. Tym samym mamy

$$\begin{aligned} I(V) &= - \int_V d^3r \left[\frac{\partial x_j}{\partial x_k} f(\vec{r}) + x_j \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} \right] \delta(\vec{r}), \\ &= -\delta_{jk} \int_V d^3r f(\vec{r}) \delta(\vec{r}) - \int_V d^3r x_j \frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} \delta(\vec{r}) \end{aligned} \quad (32.4)$$

Ponieważ druga całka zniką (x_j w zerze daje zero), więc uzyskujemy

$$I(V) = - \delta_{jk} \int_V d^3r f(\vec{r}) \delta(\vec{r}). \quad (32.5)$$

Porównując prawe strony pierwszej równości (32.3) i ostatniej, otrzymujemy

$$\int_V d^3r f(\vec{r}) \left[x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\vec{r}) \right] = \int_V d^3r f(\vec{r}) (-\delta_{jk} \delta(\vec{r})). \quad (32.6)$$

Stąd, wobec dowolności funkcji $f(\vec{r})$ wynika teza. ■

32.2 Funkcje falowe oscylatora harmonicznego w reprezentacji pędowej

W głównej części wykładu badaliśmy jednowymiarowy kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny, którego hamiltonian ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2, \quad (32.7)$$

gdzie druga równość przedstawia hamiltonian oscylatora w reprezentacji położeniowej. Szukaliśmy funkcji własnych tego hamiltonianu (rozwiązywaliśmy stacjonarne równanie Schrödingera. Wyprowadzone zostały funkcje falowe

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right), \quad (32.8)$$

odpowiadające energiom $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$, gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$. Posługując się formalną terminologią stwierdzamy, że uzyskane funkcje $\psi_n(x)$ są (jednowymiarowymi) funkcjami własnymi energii (hamiltonianu) w reprezentacji położeniowej. Wobec tego możemy formalnie napisać

$$\psi_n(x) = \langle x | n \rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (32.9)$$

gdzie stany $|n\rangle$ nazwiemy teraz stanami własnymi energii (hamiltonianu) oscylatora.

Z drugiej strony, hamiltonian oscylatora zapisany w reprezentacji pędowej będzie następujący

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} m\omega^2 \hbar^2 \frac{d^2}{dp^2}, \quad (32.10)$$

co wynika z przedstawienia operatorów pędu i położenia w reprezentacji pędowej (patrz relacje (10.41)). Zagadnienia własne dla hamiltonianów (32.7) – w reprezentacji położeniowej i dla (32.10) – w reprezentacji pędowej, stanowią więc formalnie identyczne równania różniczkowe (różniące się jedynie stałymi współczynnikami). Możemy więc oczekiwąć, że funkcje własne energii w reprezentacji pędowej $\tilde{\psi}_n(p) = \langle p | n \rangle$ różnić się będą od funkcji $\psi_n(x) = \langle x | n \rangle$ jedynie współczynnikami.

Sprawdzamy teraz, że istotnie tak jest. Można rozwiązywać stacjonarne równanie Schrödingera dla hamiltonianu (32.10), co oczywiście będzie przebiegać bardzo podobnie jak w przypadku reprezentacji położeniowej. Można też pójść inną drogą korzystając ze związków fourierowskich pomiędzy reprezentacjami położeniową i pędową. Dysponując (jednowymiarowymi) funkcjami falowymi (32.8) w reprezentacji położeniowej przechodzimy w standardowy sposób do reprezentacji pędowej. Oczywiście reprezentacja pędowa będzie też jednowymiarowa i odpowiednia funkcja falowa to

$$\tilde{\psi}_n(p) = \langle p | n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle p | x \rangle \langle x | n \rangle, \quad (32.11)$$

gdzie korzystamy z zupełności reprezentacji położeniowej. Funkcja $\langle p | x \rangle = \langle x | p \rangle^*$ jest (sprzężoną) jednowymiarową funkcją własną pędu w reprezentacji położeniowej, o postaci

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right). \quad (32.12)$$

wynikającej w oczywisty sposób z jej trójwymiarowego odpowiednika danego w (10.54). Wobec tego obliczenie funkcji falowej oscylatora w reprezentacji pędowej sprowadza się do obliczenia całki

$$\tilde{\psi}_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) \psi_n(x), \quad (32.13)$$

a więc do obliczenia transformaty Fouriera funkcji falowej $\psi_n(x)$ danej w reprezentacji położeniowej. Podstawiamy więc $\psi_n(x)$ i jednocześnie dokonujemy zamiany zmiennej całkowania $y = x\sqrt{m\omega/\hbar}$. Po uporządkowaniu współczynników liczbowych przed całką, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_n(p) &= \left(\frac{1}{4\pi^3 m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{ipy}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right) H_n(y) \\ &= \left(\frac{1}{4\pi^3 m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} J_n\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right), \end{aligned} \quad (32.14)$$

gdzie $J_n(q)$, przy oznaczeniu $q = p/\sqrt{m\omega\hbar}$ jest całką

$$J_n(q) = \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-iqy} e^{-y^2/2} H_n(y). \quad (32.15)$$

Musimy obliczyć całkę $J_n(q)$. W tym celu skorzystamy z funkcji tworzącej wielomianów Hermite'a, dla której zbudujemy całkę pomocniczą

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-iqy} e^{-y^2/2} \exp(-s^2 + 2sy) \quad (32.16a)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-iqy} e^{-y^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(y) \quad (32.16b)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-iqy} e^{-y^2/2} H_n(y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} J_n(q).$$

Obliczywszy całkę J rozwiniemy ją w szereg względem parametru s i odczytamy wartości całek $J_n(q)$. Rezultaty wykorzystamy w (32.14), tym samym otrzymując funkcje falowe $\tilde{\psi}_n(p)$ w reprezentacji pędowej.

Oznaczamy $\gamma = (2s - iq)$ i przystępujemy więc do obliczeń całki pomocniczej J :

$$J = e^{-s^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{2}y^2 + \gamma y \right]. \quad (32.17)$$

Trójmian kwadratowy w wykładniku pod całką sprowadzamy do postaci kanonicznej

$$J = \exp \left(-s^2 + \frac{1}{2}\gamma^2 \right) \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{2}(y - \gamma)^2 \right]. \quad (32.18)$$

Pozostała całka jest już prosta

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{2}(y - \gamma)^2 \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp \left[-\frac{1}{2}z^2 \right] = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{1}{2}}} = \sqrt{2\pi}. \quad (32.19)$$

Ostatnią całkę wzięliśmy z tablic całek oznaczonych. A zatem pomocnicza całka J wynosi

$$J = \sqrt{2\pi} \exp \left(-s^2 + \frac{1}{2}\gamma^2 \right). \quad (32.20)$$

Całkę tę trzeba rozwinać względem parametru s . Podstawiając oznaczenie γ dostajemy

$$\begin{aligned} J &= \sqrt{2\pi} \exp \left[-s^2 + \frac{1}{2}(2s - iq)^2 \right] \\ &= \sqrt{2\pi} \exp \left(-\frac{1}{2}q^2 \right) \exp \left(s^2 - 2iqs \right) \\ &= \sqrt{2\pi} \exp \left(-\frac{1}{2}q^2 \right) \exp \left[-(-is)^2 + 2q(-is) \right] \\ &= \sqrt{2\pi} \exp \left(-\frac{1}{2}q^2 \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-is)^n}{n!} H_n(q), \end{aligned} \quad (32.21)$$

gdzie ponownie wykorzystaliśmy funkcję tworzącą wielomianów Hermite'a, choć w tym wypadku dla czysto urojonego parametru. Zestawiając rozwinięcia (32.16b) i (32.21) odczytujemy całki $J_n(q)$

$$J_n(q) = \sqrt{2\pi} \exp \left(-\frac{1}{2}q^2 \right) (-i)^n H_n(q). \quad (32.22)$$

Całkę $J_n(q)$ niezbędną do obliczenia funkcji falowej w reprezentacji pędowej (32.14) już więc mamy. Podstawiamy ją, wracamy do oznaczenia $q = p/\sqrt{m\omega\hbar}$ i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_n(p) &= \left(\frac{1}{4\pi^3 m\omega\hbar} \right)^{1/4} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{2^n n!}} \\ &\times \exp \left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar} \right) (-i)^n H_n \left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right). \end{aligned} \quad (32.23)$$

Porządkując, stwierdzamy, że funkcje własne hamiltonianu (energii) oscylatora harmonicznego, wyrażone w reprezentacji pędowej są postaci

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_n(p) &= \left(\frac{1}{i}\right)^n \left(\frac{1}{\pi m\omega\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \\ &\times \exp\left(-\frac{p^2}{2m\omega\hbar}\right) H_n\left(\frac{p}{\sqrt{m\omega\hbar}}\right),\end{aligned}\quad (32.24)$$

Funkcja falowa $\tilde{\psi}_n(p)$ jest transformataą Fouriera funkcji $\psi_n(x)$. Oczywiście zachodzi także relacja odwrotna. Przejście od $\tilde{\psi}_n(p)$ do $\psi_n(x)$ można oczywiście wykonać posługując się taką samą techniką obliczeniową.

* * * * *

Rozdział 33

Postulaty mechaniki kwantowej

33.1 Operatory rzutowe i rozkład spektralny obserwacji

Niech \mathcal{A} będzie pewną wielkością fizyczną, której odpowiada obserwacja \hat{A} , tj. operator hermitowski, którego wektory własne tworzą w przestrzeni \mathcal{H} bazę ortonormalną. Piszemy więc

$$\hat{A}|f_n^{(i)}\rangle = a_n|f_n^{(i)}\rangle, \quad i = 1, 2, 3, \dots, g_n. \quad (33.1)$$

Liczby $a_n \in \mathbb{R}$ są wartościami własnymi \hat{A} g_n -krotnie zdegenerowanymi, z czego zdaje sprawę indeks (i) . Stany własne $|f_n^{(i)}\rangle$ tworzą bazę więc spełniają relacje

$$\langle f_n^{(i)} | f_m^{(j)} \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij}, \quad \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (33.2)$$

Powyższe relacje są analogami formuł (12.4) lub (12.6).

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ można rozłożyć w bazie

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} |f_n^{(i)}\rangle, \quad \text{gdzie} \quad C_n^{(i)} = \langle f_n^{(i)} | \psi \rangle. \quad (33.3)$$

Dla ustalonego n stany $|f_n^{(i)}\rangle$ rozpinają podprzestrzenie \mathcal{H}_n – podprzestrzeń własne o wymiarze $\dim \mathcal{H}_n = g_n$, odpowiadające wartości własnej a_n . Możemy wówczas tworzyć kombinacje liniowe

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} |f_n^{(i)}\rangle \in \mathcal{H}_n, \quad (33.4)$$

i zamiast rozkładu (33.3) pisać

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle. \quad (33.5)$$

Co więcej, dowolny $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}_n$ jest stanem własnym obserwacji \hat{A} , to jest

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = \hat{A} \sum_{i=1}^{g_n} C_n^{(i)} |f_n^{(i)}\rangle = a_n |\psi_n\rangle. \quad (33.6)$$

Dowód tej równości przeprowadza się zupełnie tak samo jak w przypadku równania (4.56).

33.1.1 Projektorzy jednowymiarowe

Operatory rzutowania na kierunek wyznaczony przez wektor $|f_n^{(i)}\rangle$

$$\mathbf{P}_n^{(i)} = |f_n^{(i)}\rangle\langle f_n^{(i)}|, \quad (33.7)$$

mają następujące własności.

- Są idempotentne (patrz (8.25)), tj.,

$$(\mathbf{P}_n^{(i)})^2 = \mathbf{P}_n^{(i)}. \quad (33.8)$$

- Oczywista (z definicji (33.7)) jest hermitowskość

$$(\mathbf{P}_n^{(i)})^\dagger = \mathbf{P}_n^{(i)}. \quad (33.9)$$

- Projektorzy $\mathbf{P}_n^{(i)}$ są ortogonalne, w tym sensie, że

$$\mathbf{P}_n^{(i)} \mathbf{P}_m^{(j)} = \delta_{nm} \delta_{ij} \mathbf{P}_n^{(i)}. \quad (33.10)$$

Uzasadnienie tej relacji wynika z definicji i z (33.2)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_n^{(i)} \mathbf{P}_m^{(j)} &= |f_n^{(i)}\rangle\langle f_n^{(i)}| f_m^{(j)}\rangle\langle f_m^{(j)}| = \delta_{nm} \delta_{ij} |f_n^{(i)}\rangle\langle f_m^{(j)}| \\ &= \delta_{nm} \delta_{ij} |f_n^{(i)}\rangle\langle f_n^{(i)}| = \delta_{nm} \delta_{ij} \mathbf{P}_n^{(i)}. \end{aligned} \quad (33.11)$$

Obecność delt Kroneckera zapewnia zerowanie się prawej strony dla $n \neq m$ i $i \neq j$, poza deltami można jednak położyć $n = m$ i $i = j$, stąd druga linia powyższej formuły. Zauważmy dodatkowo, że z (33.11) wynika także idempotentność operatorów rzutowych.

- Stosując w rozkładzie jedynki (33.2) oznaczenia (33.7) mamy

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \mathbf{P}_n^{(i)} = \hat{\mathbf{1}}. \quad (33.12)$$

33.1.2 Projektorzy wielowymiarowe

Niech \mathbf{P}_n oznacza operator rzutowania na g_N -wymiarową podprzestrzeń \mathcal{H}_n . Zatem

$$\mathbf{P}_n = \sum_{i=1}^{g_n} \mathbf{P}_n^{(i)} \quad (33.13)$$

Własności takich projektorów są takie same.

- Idempotentność $(\mathbf{P}_n)^2 = \mathbf{P}_n$.
- Hermitowskość $\mathbf{P}_n^\dagger = \mathbf{P}_n$.
- Ortogonalność $\mathbf{P}_n \mathbf{P}_m = \delta_{nm} \mathbf{P}_n$.
- Zupełność $\sum_n \mathbf{P}_n = \hat{\mathbf{1}}$.

Dowody tych własności w elementarny sposób wynikają z własności projektorów jednowymiarowych $\mathbf{P}_n^{(i)}$ i faktu, że \mathbf{P}_n jest ich sumą.

33.1.3 Rozkład spektralny obserwabli

Wróćmy do dyskusji obserwabli \hat{A} . Oczywiście możemy napisać

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \hat{\mathbf{1}} \hat{A} \hat{\mathbf{1}} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| \hat{A} \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} |f_m^{(j)}\rangle \langle f_m^{(j)}| \\ &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| \hat{A} |f_m^{(j)}\rangle \langle f_m^{(j)}|.\end{aligned}\quad (33.14)$$

Stany $|f_m^{(j)}\rangle$ są wektorami własnymi obserwabli \hat{A} , więc z ich ortogonalności

$$\langle f_n^{(i)} | \hat{A} | f_m^{(j)} \rangle = a_m \langle f_n^{(i)} | f_m^{(j)} \rangle = a_m \delta_{nm} \delta_{ij}. \quad (33.15)$$

Wobec tego otrzymujemy

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \sum_m \sum_{j=1}^{g_m} |f_n^{(i)}\rangle a_m \delta_{nm} \delta_{ij} \langle f_m^{(j)}| \\ &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} a_n |f_n^{(i)}\rangle \langle f_n^{(i)}| = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} a_n \mathbf{P}_n^{(i)} = \sum_n a_n \mathbf{P}_n.\end{aligned}\quad (33.16)$$

Taki rozkład operatora \hat{A} na operatory rzutowe (w reprezentacji generowanej przez ten operator), z wagami danymi przez odpowiednie wartości własne nazywamy rozkładem spektralnym operatora \hat{A} . Z rozkładu spektralnego wynikają istotne wnioski.

- Zachodzą relacje komutacyjne

$$[\hat{A}, \mathbf{P}_n^{(i)}] = [\hat{A}, \mathbf{P}_n] = 0, \quad (33.17)$$

bowiem w rozkładzie spektralnym \hat{A} wszystkie inne projektorzy są ortogonalne do występujących w komutatorach, a te komutują same ze sobą.

- Dla dowolnego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ stan $\mathbf{P}_n^{(i)}|\psi\rangle$ jest stanem własnym obserwabli \hat{A} odpowiadającym wartości własnej a_n . Istotnie, z rozkładu spektralnego mamy

$$\begin{aligned}\hat{A} \mathbf{P}_n^{(i)} |\psi\rangle &= \sum_k \sum_{j=1}^{g_k} a_k \mathbf{P}_k^{(j)} \mathbf{P}_n^{(i)} |\psi\rangle = \sum_k \sum_{j=1}^{g_k} a_k \delta_{kn} \delta_{ji} \mathbf{P}_n^{(i)} |\psi\rangle \\ &= a_n \mathbf{P}_n^{(i)} |\psi\rangle.\end{aligned}\quad (33.18)$$

- Analogicznie, $\mathbf{P}_n|\psi\rangle$ jest stanem własnym obserwabli \hat{A} z wartością własną a_n

$$\hat{A} \mathbf{P}_n |\psi\rangle = a_n \mathbf{P}_n |\psi\rangle. \quad (33.19)$$

Dowód przebiega identycznie jak w poprzednim punkcie.

Wartość oczekiwana wielkości fizycznej \mathcal{A} , której odpowiada operator \hat{A} dla układu fizycznego znajdującego się w stanie $|\psi\rangle$ wynosi

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} a_n \langle \psi | \mathbf{P}_n^{(i)} | \psi \rangle \\ &= \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} a_n \langle \psi | f_n^{(i)} \rangle \langle f_n^{(i)} | \psi \rangle = \sum_n a_n \sum_{i=1}^{g_n} |\langle f_n^{(i)} | \psi \rangle|^2.\end{aligned}\quad (33.20)$$

Skorzystaliśmy tu z rozkładu spektralnego (33.16) dla obserwabli \hat{A} .

Sumę $\sum_{i=1}^{g_n} |\langle f_n^{(i)} | \psi \rangle|^2$, (zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej) interpretujemy jako prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru wielkości fizycznej A otrzymamy wartość własną a_n . Wynik ten oczywiście odpowiada prawdopodobieństwu (4.86), a w przypadku bez degeneracji (gdy $i \equiv 1$) przechodzi w (4.84). Suma wszystkich prawdopodobieństw musi dawać jedynkę, więc musi być

$$\sum_n \sum_{i=1}^{g_n} \left| \langle f_n^{(i)} | \psi \rangle \right|^2 = 1. \quad (33.21)$$

Warunek ten to nic innego niż żądanie unormowania stanu $|\psi\rangle$. Po raz kolejny widzimy więc, że normowanie wektora $|\psi\rangle$ jest rzeczywiście potrzebne.

Rozdział 34

Ewolucja układów kwantowych w czasie

34.1 Równanie Schrödingera i operator ewolucji

34.1.1 Wprowadzenie

Jednym z podstawowych zadań fizyki jest przewidywanie przebiegu i skutków zjawisk fizycznych zachodzących w przyrodzie. Innymi słowy interesuje nas dynamika procesów fizycznych – zmiany zachodzące wraz z upływem czasu. W tym momencie przypominamy, że jedynym postulatem dynamicznym mechaniki kwantowej jest równanie Schrödingera.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (34.1)$$

przy czym hamiltonian może być zależny od czasu lub nie. Równanie (34.1) jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu, a więc do jego rozwiązania niezbędne jest podanie stanu (warunku) początkowego

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle, \quad (34.2)$$

który uznajemy za znany. Scałkowanie równania Schrödingera (34.1) jest możliwe w niewielu modelowych i dość szczególnych wypadkach. Mimo to można przeprowadzić dość formalne i ogólne rozważania prowadzące do istotnych wniosków mających znaczenie nie tylko teoretyczne ale i praktyczne. Niniejszy rozdział poświęcimy właśnie takiej ogólnej i nieco formalnej dyskusji. Niektóre jej rezultaty zostaną wykorzystane w dalszych rozdziałach. Będziemy też starać się unikać niuansów natury matematycznej, skupiając uwagę na aspektach fizycznych.

34.1.2 Operator ewolucji i jego własności

Równanie Schrödingera (jako równanie różniczkowe) wiąże stan aktualny $|\psi(t)\rangle$ należący do pewnej przestrzeni Hilberta \mathcal{H} ze stanem początkowym $|\psi(t_0)\rangle$ z tej samej przestrzeni

Hilberta. Związek ten możemy przedstawić za pomocą pewnego operatora, który odwzorowuje stan początkowy w stan aktualny. Piszemy więc

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0)|\psi_0\rangle, \quad (34.3)$$

gdzie operator $\mathbf{U}(t, t_0)$ transformuje przestrzeń \mathcal{H} w siebie. Nazwiemy go operatorem ewolucji (w czasie). Możemy powiedzieć, że dokonuje on translacji stanu początkowego do stanu aktualnego.

Jeśli potrafimy znaleźć jawną postać tego operatora, to automatycznie mamy rozwiązania równania Schrödingera. Niestety jednak bezpośrednia konstrukcja $\mathbf{U}(t, t_0)$ jest na ogół niemożliwa, wyjątkiem są dość rzadkie i proste przypadki modelowe.

Intuicyjna definicja (34.3) i znane już własności równania Schrödingera, a także prosty zdrowy rozsądek pozwalają wyprowadzić i uzasadnić najważniejsze i ogólne własności operatora ewolucji. Podkreślimy, że przynajmniej na razie nie zakładamy niczego (poza istnieniem) o hamiltonianie układu fizycznego.

1. Z relacji (34.3) w oczywisty sposób wynika warunek początkowy

$$\mathbf{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}. \quad (34.4)$$

2. Z równania Schrödingera i definicji (34.3) wynika równanie ewolucji (ruchu) dla operatora $\mathbf{U}(t, t_0)$. A mianowicie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle] = H \mathbf{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (34.5)$$

Stan początkowy nie zależy od czasu t , więc nie podlega różniczkowaniu, zatem

$$i\hbar \left(\frac{\partial \mathbf{U}(t, t_0)}{\partial t} \right) |\psi(t_0)\rangle = H \mathbf{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (34.6)$$

i wobec dowolności keta $|\psi(t_0)\rangle$ mamy

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, t_0)}{\partial t} = H \mathbf{U}(t, t_0), \quad (34.7)$$

co stanowi poszukiwane równanie ruchu. Dla porządku, zauważmy, że z powyższego równania (przez zwykłe reguły sprzęgania operatorów) wynika równanie sprzężone

$$-i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}^\dagger(t, t_0)}{\partial t} = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0)H, \quad (34.8)$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że hamiltonian jest obserwabłą, tzn. jest operatorem hermitowskim $H = H^\dagger$. Zwróćmy uwagę, że w obu powyższych równaniach ruchu nie ma znaczenia, czy hamiltonian jest, czy też nie jest zależny jawnie od czasu.

3. Równanie Schrödingera zachowuje normę stanu kwantowo-mechanicznego. Wobec tego operator $\mathbf{U}(t, t_0)$ musi być unitarny

$$\|\psi(t)\|^2 = 1 = \text{const.} \implies \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \hat{\mathbf{1}}. \quad (34.9)$$

4. Omówimy teraz tzw. własność grupową operatora ewolucji. Rozważmy trzy momenty czasu (dla ustalenia uwagi uporządkowane wzrastającco) $t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2$. Wobec tego w naturalny sposób możemy napisać

$$|\psi(t_2)\rangle = \mathbf{U}(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle = \mathbf{U}(t_2, t_1)\mathbf{U}(t_1, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (34.10)$$

Z drugiej strony, chwila pośrednia t_1 jest nieistotna, więc bezpośrednio mamy

$$|\psi(t_2)\rangle = \mathbf{U}(t_2, t_0)|\psi(t_0)\rangle. \quad (34.11)$$

Porównując więc prawe strony obu ostatnich wyrażeń, wobec dowolności keta początkowego, dostajemy

$$\mathbf{U}(t_2, t_0) = \mathbf{U}(t_2, t_1)\mathbf{U}(t_1, t_0). \quad (34.12)$$

Właśnie ta (całkiem zdrowo rozsądka) reguła nazywana jest własnością grupową: złożenie dwóch operatorów ewolucji jest nadal operatorem ewolucji. W naszym uproszczonym wyprowadzeniu przyjęliśmy uporządkowanie chwil czasu. Bardziej subtelna analiza, doprowadza do wniosku, że uporządkowanie to nie ma znaczenia. Czasy t_0, t_1, t_2 występujące w (34.12) mogą być dowolne.

5. Zbadajmy pewną konsekwencję własności grupowej operatorów ewolucji. Położymy w niej $t_2 = t_0$, zatem

$$\mathbf{U}(t_0, t_0) = \mathbf{U}(t_0, t_1)\mathbf{U}(t_1, t_0). \quad (34.13)$$

Ale z warunku początkowego (34.4) wynika dalej

$$\hat{\mathbf{1}} = \mathbf{U}(t_0, t_1)\mathbf{U}(t_1, t_0), \quad (34.14)$$

czyli więc mamy kolejną własność

$$\mathbf{U}^{-1}(t_1, t_0) = \mathbf{U}(t_0, t_1), \quad = \mathbf{U}^\dagger(t_1, t_0), \quad (34.15)$$

przy czym druga równość wynika z unitarności (34.9) zestawionej z relacją (34.14).

6. Na zakończenie wypiszmy pewne proste relacje i wnioski z powyższych faktów. Wprost z definicji (34.3) wynika, że

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0)|\psi_0\rangle \implies |\psi_0\rangle = \mathbf{U}^{-1}(t, t_0)|\psi(t)\rangle. \quad (34.16)$$

Pociąga to za sobą kolejne równości

$$|\psi_0\rangle = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0)|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t_0, t)|\psi(t)\rangle. \quad (34.17)$$

Możemy więc powiedzieć, że operator $\mathbf{U}(t_0, t)$ (gdzie chwila t jest chwilą późniejszą niż początkowa T_0) "cofa" czas. Warto jednak zauważyć, że ostatnia z powyższych relacji jest zgodna z relacją (34.3).

Powyższe własności operatora ewolucji nie zależą od postaci hamiltonianu rozważanego układu fizycznego.

34.1.3 Postać operatora ewolucji

Do tej pory nie zakładaliśmy niczego o hamiltonianie. Teraz jednak rozważymy dwa odzielne przypadki. Chodzi o hamiltoniany niezależne jawnie od czasu i zależne.

U(t, t₀) dla H niezależnego od czasu

Gdy hamiltonian nie zależy jawnie od czasu, wówczas równanie (34.7) można formalnie scałkować. Biorąc pod uwagę warunek początkowy (34.4) od razu mamy

$$U(t, t_0) = \exp \left(-\frac{iH}{\hbar}(t - t_0) \right), \quad (34.18)$$

gdzie funkcja wykładnicza jest określona za pomocą rozwinięcia w szereg (patrz (4.41)–(4.42)). Różniczkując po czasie łatwo sprawdzamy, że równanie (34.7) rzeczywiście jest spełnione. Warunek początkowy (34.4) wynika oczywiście z własności operatorowej funkcji wykładniczej. Łatwo jest też sprawdzić, że operator ewolucji dany w (34.18) posiada wszystkie omówione własności. Co więcej, skoro **U** jest funkcją niezależnego od czasu hamiltonianu, to musi z nim komutować, a więc w tym przypadku mamy

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \quad \Rightarrow \quad [U(t, t_0), H] = 0. \quad (34.19)$$

Fakt ten przyda się nam w dalszej analizie.

Hamiltonian zależny od czasu

Gdy hamiltonian jest jawnie zależny od czasu sytuacja jest trudniejsza. Omówione wyżej własności operatora ewolucji pozostają w mocy. Równanie ruchu (34.7)

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H(t) U(t, t_0). \quad (34.20)$$

także pozostaje słuszne (zaznaczyliśmy zależność $H = H(t)$), ale nie daje się łatwo scałkować. Problem polega na tym, że gdyby potraktować powyższe równanie klasycznie (to znaczy jako równanie dla funkcji, a nie dla operatorów), to można by napisać

$$(\text{dla funkcji}) \quad U(t, t_0) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \right). \quad (34.21)$$

Mamy tu jednak do czynienia z operatorami, nie z funkcjami. Musimy więc postępować inaczej. Przedstawimy tu procedurę iteracyjną, pozwalającą rozwiązać równanie różniczkowe (typu (34.20)) tzw. metodą kolejnych przybliżeń. Scałkujmy formalnie wspomniane równanie różniczkowe

$$U(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) U(t_1, t_0). \quad (34.22)$$

Obecność operatora jednostkowego wynika z warunku początkowego (34.4). Na razie nie widać pozytku, bowiem zamieniliśmy równanie różniczkowe na równanie całkowe. Punkttem wyjścia procedury iteracyjnej jest następujące założenie. Przyjmijmy, że w zerowym (i całkiem trywialnym) przybliżeniu możemy przyjąć: $\mathbf{U}^{(0)}(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}}$. Wykorzystując to założenie po prawej stronie równania (34.22) otrzymujemy pierwsze przybliżenie

$$\mathbf{U}^{(1)}(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1). \quad (34.23)$$

Drugie przybliżenie uzyskamy podstawiając pierwsze do prawej strony równania (34.21)

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{(2)}(t, t_0) &= \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \mathbf{U}^{(1)}(t_1, t_0) \\ &= \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_1) H(t_2). \end{aligned} \quad (34.24)$$

Nic nie stoi na przeszkodzie, aby kontynuować procedurę iteracyjną prowadzącą do szeregu

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t, t_0) &= \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_1) H(t_2) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 H(t_1) H(t_2) H(t_3) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (34.25)$$

Obliczenie wyrazów tego szeregu i ich zsumowanie jest na ogół praktycznie niewykonalne. Zwróćmy tu uwagę na następujące fakty.

- W powyższej formule obowiązuje tzw. uporządkowanie czasowe. Przyglądając się kolejnym składnikom stwierdzamy, że

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq t_3 \dots \geq t_n \geq t_0. \quad (34.26)$$

Oczywiście komplikuje to obliczanie całek.

- Odpowiednio manipulując obszarami całkowania (czego nie będziemy tu dowodzić) można sprowadzić szereg do nieco innej postaci, a mianowicie

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t, t_0) &= \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 H(t_1) H(t_2) \\ &+ \frac{1}{3!} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^t dt_3 H(t_1) H(t_2) H(t_3) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (34.27)$$

gdzie granice wszystkich całek są identyczne, ale operatory pod całkami są uporządkowane w kolejności wyznaczonej przez relacje (34.26). Obliczanie całek jest więc trudne, bowiem hamiltoniany brane w różnych chwilach czasu na ogół nie komutują

$$[H(t_1), H(t_2)] \neq 0. \quad \text{dla} \quad t_1 \neq t_2. \quad (34.28)$$

Wnioskujemy więc, że jawną konstrukcję operatora ewolucji $\mathbf{U}(t, t_0)$ dla hamiltonianu zależnego od czasu jest zazwyczaj niemożliwa. Potrzebne są więc metody przybliżone, do czego nawiążemy w dalszych rozważaniach.

Na zakończenie warto powiedzieć, że szereg (34.27) można formalnie zapisać w postaci

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \vec{\mathbf{T}} \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \right), \quad (34.29)$$

gdzie operator $\vec{\mathbf{T}}$ jest tzw. operatorem uporządkowania czasowego w sensie relacji (34.26), czy też uporządkowania jak w (34.27). Zwróćmy uwagę, że jeśli hamiltonian nie zależy od czasu, to można go wynieść przed całkę (problem uporządkowania czasowego nie istnieje) i (34.29) redukuje się do znanego wyrażenia (34.20).

34.2 Obraz Schrödingera

Obraz Schrödingera, mówiąc najprościej, to taki sposób sformułowania mechaniki kwantowej, którym posługiwaliśmy się do tej pory (nie wiedząc, że się on nazywa). Ponieważ mamy jeszcze inne obrazy, trzeba uściślić pojęcia.

Zasadnicza idea obrazu Schrödingera polega na tym, że wektor stanu ewoluje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera (34.1). Mówiąc obrazowo, wektor $|\psi(t)\rangle$ wraz z upływem czasu "jeździ" po przestrzeni \mathcal{H} . Obserwacje, jak np. składowe położenia X_j , czy pędu P_j są od czasu niezależne – stacjonarne. Ich stany własne $|\vec{\mathbf{r}}\rangle$ lub $|\vec{\mathbf{p}}\rangle$ tworzą w \mathcal{H} bazę, które także są stacjonarne. Rzuty wektora $|\psi(t)\rangle$ na stany bazy, a więc liczby $\langle \vec{\mathbf{r}} | \psi(t) \rangle$ lub $\langle \vec{\mathbf{p}} | \psi(t) \rangle$ (dla określonych $\vec{\mathbf{r}}$ lub $\vec{\mathbf{p}}$) zależą od czasu. Z drugiej strony, liczby te są "współrzędnymi" wektora $|\psi(t)\rangle$ w jednej lub drugiej bazie.

Widzimy tu analogię ze zwykłą trójwymiarową geometrią, w której wektor położenia $\vec{\mathbf{r}}(t)$ zmienia się w czasie. Wektory pewnej wybranej bazy $(\vec{\mathbf{e}}_x, \vec{\mathbf{e}}_y, \vec{\mathbf{e}}_z)$ są ustalone i tworzą niezależny od czasu układ współrzędnych. Składowe wektora położenia, obliczane w tej bazie, są oczywiście funkcjami czasu. W analogii tej ewolucja klasycznego wektora położenia punktu materialnego kojarzy się z ewolucją wektora stanu, zaś jednostkowe (stacjonarne) wektory bazy z bazą w przestrzeni \mathcal{H} generowaną przez wektory własne takiej czy innej obserwabli.

Obraz Schrödingera jest to więc takie sformułowanie mechaniki kwantowej, w którym $|\psi(t)\rangle$ ewoluje w czasie, zaś obserwacje wyznaczające bazę są stacjonarne (a zatem

i odpowiednia baza jest stacjonarna). Dynamika układu kryje się w dynamice wektora stanu, określonej przez równanie Schrödingera. Można też powiedzieć inaczej (zgodnie z (34.3)), że operator ewolucji $\mathbf{U}(t, t_0)$ określa zmienność wektora stanu w czasie.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że zależność od czasu dla wartości oczekiwanej pewnej wielkości fizycznej (diskutowana szczegółowo w trzeciej części rozdziału 5, równania (5.34)–(5.43))

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle, \quad (34.30)$$

pochodzi przede wszystkim od zależności $|\psi(t)\rangle$ od czasu. Mówimy "przede wszystkim", ponieważ można sobie wyobrazić obserwable, które od czasu zależą. Jest to jednak sytuacja zwykle związana z oddziaływaniami (pochodzącymi z zewnątrz). Jeśli obserwabla A jest konstruowana dla układu nieoddziałującego za pomocą zasad odpowiedniości, to praktycznie zawsze nie będzie zależeć od czasu. Zastrzeżenia wynikają stąd, że można zawsze próbować wymyślać nietypowe sytuacje, będące swego rodzaju wyjątkami.

34.3 Obraz Heisenberga

W obrazie Schrödingera wektory bazy (wektory własne obserwabli) są stacjonarne – nie ulegają zmianom w czasie. Stan układu dany ketem $|\psi(t)\rangle$ ewoluje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera. Można podejść do tego zagadnienia odwrotnie. Wektory bazy zmieniają się wraz z upływem czasu, zaś wektor opisujący stan układu pozostaje stały. Podejście takie musi być równoważne obrazowi Schrödingera i nazywa się obrazem Heisenberga. Jasne jest, że operatory stacjonarne w obrazie Schrödingera będą zależne od czasu w obrazie Heisenberga. Musi tak być, aby oba obrazy były rzeczywiście równoważne.

34.3.1 Wektor stanu w obrazie Heisenberga

Obraz Heisenberga oferuje zupełnie inne spojrzenie na kwestię ewolucji czasowej niż obraz Schrödingera. Omówienie rozpoczniemy od dość oczywistego żądania. Otóż wymagamy, aby oba obrazy się pokrywały się w chwili początkowej

$$|\psi_S(t_0)\rangle = |\psi_H(t_0)\rangle. \quad (34.31)$$

gdzie dolne indeksy służą do odróżniania obu obrazów. W obrazie Schrödingera stan $|\psi_S(t_0)\rangle$ ewoluje zgodnie z definicją (34.3), tj. $|\psi_S(t_0)\rangle \rightarrow |\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle$. Definiujemy teraz $|\psi_H(t)\rangle$ – wektor stanu w obrazie Heisenberga

$$|\psi_H(t)\rangle = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle \quad (34.32)$$

Ponieważ $\mathbf{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}}$, więc warunek (34.31) jest oczywiście spełniony. Korzystając z (34.3) mamy

$$|\psi_H(t_0)\rangle = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0) \mathbf{U}(t_0, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle \quad (34.33)$$

Oznacza to, że wektor stanu w obrazie Heisenberga pozostaje cały czas taki sam – nie zależy od czasu.

Na zakończenie podkreślimy, że operator ewolucji występujący w (34.32) zależy od hamiltonianu występującego w równaniu Schrödingera, a więc od H_S – w obrazie Schrödingera.

34.3.2 Operatory w obrazie Heisenberga

Przewidywania fizyczne nie mogą zależeć od wybranego sposobu opisu teoretycznego. A zatem zarówno w obrazie Schrödingera jak i Heisenberga powinniśmy przewidywać te same rezultaty pomiarów. Innymi słowy, wartości oczekiwanej dowolnej obserwabli powinny być takie same w obu obrazach. Formalny zapis tego żądania to

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi_S(t) | A_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_H | A_H | \psi_H \rangle. \quad (34.34)$$

Domyślamy się, że A_S oraz A_H – operatory w dwóch obrazach – są różne. Zbadamy to dokładnie. Za pomocą definicji (34.32) eliminujemy $|\psi_H\rangle$ i dostajemy

$$\langle \psi_S(t) | A_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(t) | \mathbf{U}(t, t_0) A_H \mathbf{U}^\dagger(t, t_0) | \psi_S(t) \rangle. \quad (34.35)$$

Z dowolnością stanu $|\psi_S(t)\rangle$ i z unitarnością operatora ewolucji wynika, jeśli w obrazie Schrödingera mamy obserwalę (operator hermitowski) A_S , to w obrazie Heisenberga wielkości odpowiadają jej operator

$$A_H \equiv A_H(t) = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0) A_S \mathbf{U}(t, t_0) = \mathbf{U}(t_0, t) A_S \mathbf{U}(t, t_0). \quad (34.36)$$

Operator $A_H \equiv A_H(t)$ w obrazie Heisenberga zależy jawnie od czasu nawet wtedy gdy A_S (w obrazie Schrödingera) jest od czasu niezależny.

Prawo transformacyjne (34.36) jest konieczne po to, aby wartości oczekiwane obserwabli były identyczne w obu obrazach. Zapewnia to zarazem ich równoważność. Warto też zauważyć, o czym nie wspomnieliśmy w jawnym sposób, że transformacja (34.36) jest również słuszna, jeśli operator $A_S = A_S(t)$ zależy jawnie od czasu.

34.3.3 Ewolucja operatora w obrazie Heisenberga

W obrazie Heisenberga wektor stanu jest stały, zaś operatory ewoluują w czasie zgodnie z formułą (34.36). Wnioskujemy więc, że zamiast równania Schrödingera opisującego ewolucję wektora stanu będziemy mieć teraz równania ruchu dla operatorów. Jako punkt wyjścia weźmiemy relację (34.36), w której dopuścimy zależność $A_S = A_S(t)$ od czasu. Pomnożymy obie strony przez $i\hbar$ i zróżniczkujemy względem czasu (dla prostoty notacji pominiemy argumenty operatora ewolucji). Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) &= i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}^\dagger \right] A_S(t) \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U} \\ &\quad + i\hbar \mathbf{U}^\dagger A_S(t) \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U} \right]. \end{aligned} \quad (34.37)$$

Pochodne czasowe operatora ewolucji eliminujemy za pomocą równań ruchu (34.7) i (34.8) (zawierających hamiltonian w obrazie Schrödingera) uzyskując

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = -\mathbf{U}^\dagger H_S A_S(t) \mathbf{U} + \mathbf{U}^\dagger A_S(t) H_S \mathbf{U} + i\hbar \mathbf{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U}. \quad (34.38)$$

Unitarności operatora ewolucji, pozwala "włożyć" pomiędzy H_S i $A_S(t)$ operator jednostkowy $\hat{\mathbf{1}} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger$. A zatem

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) &= -\mathbf{U}^\dagger H_S \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger A_S(t) \mathbf{U} + \mathbf{U}^\dagger A_S(t) \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger H_S \mathbf{U} \\ &\quad + i\hbar \mathbf{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U}. \end{aligned} \quad (34.39)$$

Zgodnie z (34.36) mamy: $\mathbf{U}^\dagger H_S \mathbf{U} = H_H(t)$ oraz $\mathbf{U}^\dagger A_S(t) \mathbf{U} = A_H(t)$ – operatory w obrazie Heisenberga. Wobec tego piszemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) &= -H_H A_H(t) + A_H(t) H_H + i\hbar \mathbf{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U} \\ &= [A_H(t), H_H] + i\hbar \mathbf{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U} \end{aligned} \quad (34.40)$$

co stanowi poszukiwane prawo ruchu (dynamiki) dla operatorów w obrazie Heisenberga. Jeśli schrödingerowski operator A_S nie zależy od czasu, to drugi człon po prawej stronie powyższej relacji oczywiście znika. Równanie ruchu (34.40) jest bardzo ogólne, dopuszcza przypadek, w którym zarówno H_S jak i $A_S(t)$ mogą być jawnymi funkcjami czasu. W takiej sytuacji (jak wspominaliśmy) jest bardzo trudno znaleźć operator ewolucji, dlatego też nie będziemy zajmować się sytuacją ogólną.

Najczęściej mamy do czynienia z układami zachowawczymi, to jest takimi, których hamiltonian (w obrazie Schrödingera) nie zależy jawnie od czasu (patrz rozdział 5). Pojawiają się wówczas znaczne uproszczenia. Z samego założenia wynika, że dla układu zachowawczego

$$\frac{\partial}{\partial t} H_S = 0. \quad (34.41)$$

Operator ewolucji dany jest wówczas wzorem (34.18), tj.

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \exp \left(-\frac{i H_S}{\hbar} (t - t_0) \right), \quad (34.42)$$

i zgodnie z (34.19) komutuje z hamiltonianem. Wobec tego w obrazie Heisenberga

$$H_H(t) = \mathbf{U}^\dagger(t, t_0) H_S \mathbf{U}(t, t_0) = H_S = H. \quad (34.43)$$

W przypadku układu zachowawczego, hamiltonian w obrazie Heisenberga nie zależy więc od czasu i jest równy hamiltonianowi schrödingerowskiemu. Nie ma potrzeby ich więc odróżniać, dlatego w ostatniej równości pominęliśmy indeks rozróżniający obrazy.

Na zakończenie zauważmy, że jeśli w obrazie Schrödingera operator A_S nie zależy od czasu, to w przypadku układu zachowawczego równanie (34.40) redukuje się do

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = [A_H(t), H], \quad (34.44)$$

bowiem hamiltonian jest (w tym przypadku) identyczny w obu obrazach. Operatorowe równania powyższego typu znajdują się niekiedy praktyczne zastosowania. Na przykład w pewnych zagadnieniach optyki kwantowej bywają one wygodniejsze niż zwykłe równanie Schrödingera.

34.3.4 Pewne dodatkowe własności obrazu Heisenberga

Obraz Heisenberga i Schrödingera dają inne, choć równoważne opisy układów kwantowo-mechanicznych. Ilustrują to dodatkowo dwa następujące twierdzenia.

Twierdzenie 34.1 *W obrazie Heisenberga obowiązują te same reguły komutacyjne co w obrazie Schrödingera. Tzn. jeśli w obrazie Schrödingera zachodzi relacja komutacyjna*

$$[A_S, B_S] = iC_S, \quad (34.45)$$

to po transformacji do obrazu Heisenberga mamy

$$[A_H, B_H] = iC_H, \quad (34.46)$$

Dowód. Schrödingerowską relację komutacyjną (34.45) transformujemy do obrazu Heisenberga i zgodnie z definicją (34.36), otrzymujemy

$$\mathbf{U}^\dagger A_S B_S \mathbf{U} - \mathbf{U}^\dagger B_S A_S \mathbf{U} = i \mathbf{U}^\dagger C_S \mathbf{U}. \quad (34.47)$$

Po prawej rozpoznajemy C_H – już w obrazie Heisenberga. Korzystając z unitarności \mathbf{U} mamy dalej

$$\mathbf{U}^\dagger A_S \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger B_S \mathbf{U} - \mathbf{U}^\dagger B_S \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger A_S \mathbf{U} = iC_H, \quad (34.48)$$

czyli i po lewej "siedzimy" w obrazie Heisenberga. A zatem

$$A_H B_H - B_H A_H = iC_H. \quad (34.49)$$

Widzimy, że komutator ma identyczną postać jak w obrazie Schrödingera, co należało wykazać. ■

Twierdzenie 34.2 *Wartości własne operatora w obrazie Heisenberga są równe odpowiednim wartościom własnym tego operatora w obrazie Schrödingera.*

Dowód. Wynika to stąd, że operacja unitarna stosowana według reguły $A_H = \mathbf{U}^\dagger A_S \mathbf{U}$ nie zmienia własności algebraicznych, a więc i wartości własnych. Pokażemy to bezpośrednim rachunkiem. Niech w obrazie Schrödingera będzie spełnione zagadnienie własne

$$A_S |a_S\rangle = \alpha |a_S\rangle. \quad (34.50)$$

Badamy to zagadnienie w obrazie Heisenberga. Ponieważ w/g (34.32) $|a_H\rangle = \mathbf{U}^\dagger |a_S\rangle$, więc korzystając z (34.36) dostajemy

$$\begin{aligned} A_H |a_H\rangle &= (\mathbf{U}^\dagger A_S \mathbf{U}) \mathbf{U}^\dagger |a_S\rangle = \mathbf{U}^\dagger A_S |a_S\rangle \\ &= \mathbf{U}^\dagger \alpha |a_S\rangle = \alpha \mathbf{U}^\dagger |a_S\rangle = \alpha |a_H\rangle, \end{aligned} \quad (34.51)$$

bowiem liczba (wartość własna) komutuje z dowolnym operatorem. Twierdzenie jest dowiedzione. ■

Obraz Heisenberga jest jak gdyby "odwrotnością" obrazu Schrödingera. W tym ostatnim wektor stanu zmienia się w czasie, zaś przyrządy pomiarowe – obserwable – pozostają na ogół stałe. W obrazie Heisenberga wektor $|\psi_H\rangle$ jest ustalony, natomiast operatory zmieniają się w czasie zgodnie z formułą (34.40). Powyższe stwierdzenia trzeba traktować z pewną dozą ostrożności – nie są one całkiem ścisłe. Tym nie mniej oddają one intuicyjną różnicę pomiędzy obrazami Schrödingera i Heisenberga.

34.4 Obraz oddziaływania

34.4.1 Wprowadzenie

Przed chwilą omówiliśmy intuicyjną różnicę pomiędzy obrazami Schrödingera i Heisenberga. Ujmiemy ją jeszcze inaczej, także w niezbyt precyzyjny sposób. W obrazie Schrödingera wektor $|\psi_S(t)\rangle$ porusza się, zaś układ odniesienia (wyznaczony przez obserwable – ich wektory własne) jest ustalony. W obrazie Heisenberga jest odwrotnie, wektory są ustalone, porusza się za to układ odniesienia.

Obraz oddziaływania jest "czymś" pośrednim. Dopuszczamy ruch zarówno wektorów stanu jak i układu odniesienia¹. Aby to wyjaśnić założymy, że w obrazie Schrödingera hamiltonian rozważanego układu fizycznego ma postać

$$H_S = H_S^{(0)} + V_S, \quad \text{przy czym} \quad \frac{\partial H_S^{(0)}}{\partial t} = 0. \quad (34.52)$$

Zakładamy więc od razu, że $H_S^{(0)}$ (zwany hamiltonianem swobodnym), nie zależy jawnie od czasu. Człon V_S (zwany zwykle oddziaływaniem) może, ale nie musi, być funkcją czasu.

¹Pewną analogią służącą zrozumieniu problemu jest (w mechanice klasycznej) przejście od układu laboratoryjnego (LAB) do układu środka masy (CMS). Ruch układu środka masy jest albo prosty (jednostajny, prostoliniowy), albo nieinteresujący. Analizę mechaniczną ograniczamy do tego, co dzieje się w układzie CMS. Część (prosta) ruchu zostaje "wyeliminowana", koncentrujemy się na tej istotnej – w CMS.

Zdefiniujemy teraz tzw. operator ewolucji swobodnej wzorem

$$\mathbf{U}_0(t, t_0) = \exp \left(-\frac{i H_S^{(0)}}{\hbar} (t - t_0) \right). \quad (34.53)$$

Operator ten spełnia równanie ewolucji

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}_0(t, t_0)}{\partial t} = H_S^{(0)} \mathbf{U}_0(t, t_0), \quad (34.54)$$

czyli równanie Schrödingera dla układu ewoluującego swobodnie, to znaczy takiego w którym nie ma oddziaływania ($V_S = 0$) (stąd zresztą jego nazwa). Operator ten ma wszelkie ogólne omówione na wstępie własności, jest unitarny, spełnia warunek początkowy $\mathbf{U}_0(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}$ i ma własność grupową (34.10).

34.4.2 Wektor stanu w obrazie oddziaływania

Przyjmijmy teraz, że w obrazie Schrödingera ewoluujący stan układu fizycznego jest określony przez wektor $|\psi_S(t)\rangle$. Definiujemy nowy, przetransformowany wektor, zwany wektorem stanu w obrazie oddziaływania, wzorem

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_0^\dagger(t, t_0) |\psi_S(t)\rangle, \quad (34.55)$$

gdzie indeks I odnosi się do "oddziaływania" (angielskie *interaction*). Zwróćmy tu uwagę na formalne podobieństwo powyższej definicji i związku (34.32) określającego heisenbergowski wektor stanu. Różnica polega na tym, że tutaj mamy tylko swobodny operator ewolucji, a tam pełny (całkowity) operator ewolucji – zawierający również oddziaływanie. Podobieństwo to występuwać będzie i dalej, będziemy je wskazywać, ale już nie będziemy omawiać go ponownie. Zauważmy, że tutaj nie jest możliwe postępowanie takie jak w relacjach (34.33), bowiem \mathbf{U}_0^\dagger nie jest pełnym operatorem ewolucji. Wnioskujemy, że $|\psi_I(t)\rangle$ zależy od czasu, przeciwnie niż $|\psi_H\rangle$.

Z warunku początkowego dla swobodnego operatora ewolucji oczywiście wynika, że

$$|\psi_I(t_0)\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle, \quad (34.56)$$

czyli stany początkowe w obu obrazach są identyczne. Działając na obie strony definicji (34.55) operatorem \mathbf{U}_0^\dagger i korzystając z jego unitarności, określenie to możemy zapisać "odwrotnie"

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle. \quad (34.57)$$

Mówimy niekiedy obrazowo lecz nieprecyzyjnie, że operator \mathbf{U}_0 opisuje swobodną ewolucję układu (tj. tą za którą odpowiedzialny jest hamiltonian swobodny), zaś wektor stanu $|\psi_I(t)\rangle$ opisuje część ewolucji związaną z wpływem oddziaływania. Przekonamy się o tym badając jakie równanie rządzi ewolucją wektora stanu w obrazie oddziaływania.

34.4.3 Równanie Schrödingera w obrazie oddziaływania

Poszukujemy więc równania ruchu jakie musi spełniać wektor $|\psi_I(t)\rangle$. Punktem wyjścia jest oczywiście równanie Schrödingera z pełnym hamiltonianem (34.52)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_S(t)\rangle = (H_S^{(0)} + V_S) |\psi_S(t)\rangle, \quad (34.58)$$

do którego podstawimy związek (34.57). Zgodnie z zasadami różniczkowania otrzymujemy

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_0 \right) |\psi_I(t)\rangle + i\hbar \mathbf{U}_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle \right) = H_S^{(0)} \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle + V_S \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle. \quad (34.59)$$

Na mocy równania (34.54) widzimy, że pierwszy człon po lewej pokrywa się z pierwszym składnikiem po prawej stronie, zatem znoszą się one i zostaje nam

$$i\hbar \mathbf{U}_0 \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle \right) = V_S \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle. \quad (34.60)$$

Działając na obie strony tego równania operatorem \mathbf{U}_0^\dagger i korzystając po lewej z jego unitarności mamy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_0^\dagger V_S \mathbf{U}_0 |\psi_I(t)\rangle. \quad (34.61)$$

Zdefiniujemy teraz operator oddziaływania w obrazie oddziaływania

$$V_I(t) = \mathbf{U}_0^\dagger(t, t_0) V_S \mathbf{U}_0(t, t_0). \quad (34.62)$$

Zauważmy przy tym, że jeśli nawet (w obrazie Schrödingera) operator V_S od czasu nie zależy, to w obrazie oddziaływania spodziewamy się, że $V_I(t)$ będzie jawnie zależny od czasu. Równanie (34.61) zapiszemy teraz za pomocą operatora $V_I(t)$ w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (34.63)$$

i nazwiemy równaniem Schrödingera w obrazie oddziaływania. Poczynimy w tym miejscu pewne dodatkowe uwagi.

- Transformacja (34.62) operatora z obrazów Schrödingera do obrazu oddziaływania bardzo przypomina formułę (34.36) wiążącą operatory z obrazu Schrödingera i Heisenberga. Tutaj "przekładamy" do $V_I(t)$ tylko ewolucję swobodną (bowiem w (34.62) występuje operator \mathbf{U}_0). Natomiast w (34.36) z obrazu Schrödingera "przerzucamy" ewolucję pełną, operator \mathbf{U} zawiera cały hamiltonian. Sugeruje to, że również w obrazie oddziaływania obserwable będą jakoś zależeć czasu. Powinny spełniać równanie ruchu w jakiś sposób analogiczne do równania (34.40), co zresztą dalej pokażemy.

- Równanie (34.63) ma formalną postać identyczną ze zwykłym równaniem Schrödingera. Różnica polega przede wszystkim na tym, że pełny hamiltonian został zastąpiony jego częścią, na dodatek przetransformowaną zgodnie z (34.62) do obrazu oddziaływania.

Uwagi te, w pewnej mierze wyjaśniają, dlaczego wprowadzony tu sposób opisu dynamiki układów kwantowo-mechanicznych nazywamy obrazem oddziaływania (czasami też zwanym w literaturze obrazem Diraca).

34.4.4 Operatory i ich ewolucja w obrazie oddziaływania

Formalna zbieżność równań transformacyjnych (34.36) i (34.62) wskazuje, że w obrazie oddziaływania obserwable będą zależeć od czasu, nawet jeśli w obrazie Schrödingera są stałe. Dalsze rozumowanie biegnie jak poprzednio. Przewidywania fizyczne muszą być niezależne od wybranego obrazu. A zatem, dla dowolnej obserwabli A_S musi zachodzić

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi_S(t_0) | A_S | \psi_H(t) \rangle = \langle \psi_I(t_0) | A_I | \psi_I(t) \rangle. \quad (34.64)$$

Z określenia (34.57) mamy więc

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi_I(t_0) | \mathbf{U}_0^\dagger A_S \mathbf{U}_0 | \psi_I(t) \rangle. \quad (34.65)$$

Przyczynając prawe strony i korzystając z dowolności $|\psi_I(t)\rangle$ wnioskujemy, że

$$A_I(t) = \mathbf{U}_0^\dagger(t, t_0) A_S \mathbf{U}_0(t, t_0). \quad (34.66)$$

Otrzymujemy więc relację transformacyjną (34.62), która obowiązuje nie tylko dla hamiltonianu oddziaływania, ale i dla każdej innej obserwabli. Stosując transformację (34.66) do hamiltonianu swobodnego dostajemy

$$H_I(t) = \mathbf{U}_0^\dagger(t, t_0) H_S^{(0)} \mathbf{U}_0(t, t_0) = H_S^{(0)}, \quad (34.67)$$

bowiem hamiltonian swobodny komutuje z operatorem ewolucji swobodnej (patrz (34.19), ponieważ z założenia nie zależy od czasu). Hamiltonian niezależny od czasu jest taki sam w obrazie Schrödingera, Heisenberga (patrz (34.43)) i oddziaływania, więc opuśćmy indeks S i będziemy odtąd pisać

$$\text{jeśli } \frac{\partial H_0}{\partial t} = 0, \text{ to wtedy } H_S^{(0)} = H_H^{(0)} = H_I^{(0)} \equiv H_0. \quad (34.68)$$

Operator $A_I(t)$ w obrazie oddziaływania zależy od czasu. Musi więc spełniać jakieś równanie ruchu. Pracując w obrazie Heisenberga wyprowadziliśmy równanie (34.40), spodziewamy się więc, że w obrazie oddziaływania powinno obowiązywać podobne równanie.

Twierdzimy, że operator $A_I(t) = \mathbf{U}_0^\dagger A_S \mathbf{U}_0$ w obrazie oddziaływania spełnia równanie ruchu

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) = [A_I(t), H_0] + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger(t, t_0) \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U}_0(t, t_0), \quad (34.69)$$

gdzie operator $A_S(t)$ w obrazie Schrödingera może jawnie zależeć od czasu. Zauważmy, że stojący w komutatorze hamiltonian swobodny nie zależy od wyboru obrazu. Dowód tego twierdzenia przebiega praktycznie tak samo, jak analogiczne wyprowadzenie w obrazie Heisenberga. Różniczkując po czasie regułę transformacyjną (34.66) otrzymujemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) &= i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_0^\dagger \right] A_S \mathbf{U}_0 + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) \mathbf{U}_0 \\ &\quad + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger A_S \left[\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_0 \right]. \end{aligned} \quad (34.70)$$

Pochodne czasowe operatora ewolucji swobodnej eliminujemy za pomocą równania ruchu (34.54) otrzymując

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) = -\mathbf{U}_0^\dagger H_S^{(0)} A_S \mathbf{U}_0 + \mathbf{U}_0^\dagger A_S H_S^{(0)} \mathbf{U}_0 + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) \mathbf{U}_0. \quad (34.71)$$

Hamiltonian swobodny komutuje z \mathbf{U}_0 , a więc komutuje także z \mathbf{U}_0^\dagger . Wobec tego

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) = -H_S^{(0)} \mathbf{U}_0^\dagger A_S \mathbf{U}_0 + \mathbf{U}_0^\dagger A_S \mathbf{U}_0 H_S^{(0)} + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S \right) \mathbf{U}_0. \quad (34.72)$$

Rozpoznajemy (zgodnie z (34.66)) operator A_I w obrazie oddziaływania i piszemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) &= -H_S^{(0)} A_I(t) + A_I(t) H_S^{(0)} + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U}_0 \\ &= [A_I(t), H_S^{(0)}] + i\hbar \mathbf{U}_0^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} A_S(t) \right) \mathbf{U}_0, \end{aligned} \quad (34.73)$$

a więc stwierdzenie (34.69) jest udowodnione.

Badając obraz Heisenberga wykazaliśmy, że relacje komutacyjne z obrazu Schrödingera przenoszą się bez zmian (por. (34.45) oraz (34.46)). Można wykazać identyczne twierdzenie dla obrazu oddziaływania

$$[A_S, B_S] = iC_S \quad \Rightarrow \quad [A_I, B_I] = iC_I. \quad (34.74)$$

Dowód przebiega zupełnie identycznie, tyle że operator \mathbf{U} trzeba zastąpić operatorem \mathbf{U}_0 .

Obraz oddziaływania, ze względu na "rozkład" (34.52) hamiltonianu jest szczególnie wygodny, gdy chcemy badać wpływ zewnętrznych zaburzeń na układy fizyczne (np. wpływ światła na atomy). Hamiltonian swobodny jest na ogólny znany, to znaczy znamy jego wartości i funkcje własne. Oddziaływanie $V_S = V_S(t)$ opisuje zewnętrzne zaburzenie, które modyfikuje stan układu. Jeśli takie zaburzenie jest niewielkie, to można poszukiwać metod obliczeń przybliżonych.

34.5 Ewolucja stanu układu w obrazie oddziaływania

34.5.1 Postawienie problemu

Rozwiążanie równania Schrödingera (34.1) można, jak wiadomo, zapisać w postaci (34.3), tj.

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0)|\psi_0\rangle. \quad (34.75)$$

Konstrukcja pełnego operatora ewolucji jest na ogół trudna. Dla hamiltonianów zależnych od czasu prowadzi to do szeregu iteracyjnego (34.25) lub (34.27). W obrazie oddziaływania mamy natomiast równanie Schrödingera (34.63) formalnie identyczne z (34.1). Sugeruje to, że w obrazie oddziaływania możemy poszukiwać rozwiązań w postaci

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_I(t, t_0)|\psi_0\rangle, \quad (34.76)$$

gdzie $\mathbf{U}_I(t, t_0)$ nazwiemy operatorem ewolucji w obrazie oddziaływania, zaś $|\psi_0\rangle$ jest stanem początkowym (wspólnym dla wszystkich obrazów). Oczywiście musi być spełniony warunek początkowy

$$\mathbf{U}_I(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}. \quad (34.77)$$

Równanie ruchu dla operatora $\mathbf{U}_I(t, t_0)$ znajdujemy tak samo jak poprzednio, podstawiając postulat (34.76) do równania (34.63). Z dowolności stanu początkowego wynika, że

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_I(t, t_0) = V_I(t) \mathbf{U}_I(t, t_0). \quad (34.78)$$

Zanim przejdziemy do dyskusji tego równania przywołajmy relację (34.57), do której podstawimy (34.76). Otrzymujemy

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t, t_0)|\psi_I(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t, t_0)\mathbf{U}_I(t, t_0)|\psi_0\rangle. \quad (34.79)$$

Zestawiając powyższy związek z (34.75) mamy

$$\mathbf{U}(t, t_0) = \mathbf{U}_0(t, t_0)\mathbf{U}_I(t, t_0). \quad (34.80)$$

Znając operatory ewolucji swobodnej \mathbf{U}_0 oraz w obrazie oddziaływania \mathbf{U}_I możemy łatwo skonstruować pełny operator ewolucji $\mathbf{U}(t, t_0)$.

34.5.2 Rozwiążanie iteracyjne

Wracamy do analizy równania (34.78) z warunkiem początkowym (34.77). Rozważane równanie jest formalnie identyczne z (34.20). Jeżeli dokonamy zamian

$$\mathbf{U}(t, t_0) \rightarrow \mathbf{U}_I(t, t_0), \quad \text{oraz} \quad H(t) \rightarrow V_I(t), \quad (34.81)$$

to wszystko co zostało powiedziane uprzednio można przenieść na badaną aktualnie sytuację.

Stosując więc procedurę iteracyjną (jak uprzednio) uzyskamy szereg analogiczny do (34.25). Po odpowiednich podstawieniach możemy więc napisać

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_I(t, t_0) = & \hat{\mathbf{1}} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 V_I(t_1) \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 V_I(t_1) V_I(t_2) \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^3 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 V_I(t_1) V_I(t_2) V_I(t_3) \\ & + \dots \dots . \end{aligned} \quad (34.82)$$

Możemy napisać bardziej ogólnie

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_I(t, t_0) = & 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \\ & \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n V_I(t_1) V_I(t_2) \dots \dots V_I(t_{n-1}) V_I(t_n). \end{aligned} \quad (34.83)$$

Formalnie rzecz biorąc nieskończony szereg po prawej nie zawiera już poszukiwanego operatora ewolucji w obrazie oddziaływania, który występuje jedynie po lewej stronie. Tak więc szereg ten możemy uznać za rozwiązanie równania (34.78). Jeszcze raz podkreślimy, że operatory oddziaływania są brane w chwilach czasu uporządkowanych chronologicznie od chwili początkowej t_0 (ostatni z prawej), aż do końcowej t (pierwszy operator z lewej)

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq t_3 \dots \dots t_{n-2} \geq t_{n-1} \geq t_n \geq t_0. \quad (34.84)$$

34.5.3 Interpretacja szeregu iteracyjnego

Do tej pory pracowaliśmy w obrazie oddziaływania. Najwygodniej jest jednak działać w obrazie Schrödingera, bowiem jest w nim najłatwiej interpretować uzyskane rezultaty. Ewolucję wektora stanu $|\psi_S(t)\rangle$ w obrazie Schrödingera możemy wyrazić za pomocą relacji (34.79), to jest

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t, t_0) \mathbf{U}_I(t, t_0) |\psi_0\rangle. \quad (34.85)$$

Bierzemy szereg (34.83), mnożymy z lewej przez operator ewolucji swobodnej i działamy na ket $|\psi_0\rangle$. W rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} |\psi_S(t)\rangle = & \left[\mathbf{U}_0(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \right. \\ & \left. \mathbf{U}_0(t, t_0) V_I(t_1) V_I(t_2) \dots \dots V_I(t_{n-1}) V_I(t_n) \right] |\psi_0\rangle, \end{aligned} \quad (34.86)$$

gdzie operator ewolucji swobodnej wciążneliśmy pod całki (nie zależy on od zmiennych wzgledem których całkujemy). Operatory $V_I(t_j)$ pod całkami są ciągle wyrażone w obrazie oddziaływania: $V_I(t_j) = \mathbf{U}_0^\dagger(t_j, t_0) V_S(t_j) \mathbf{U}_0(t_j, t_0)$, gdzie operator $V_S(t_j)$ w obrazie Schrödingera, może zależeć od czasu. Przechodząc konsekwentnie do obrazu Schrödingera dostajemy

$$\begin{aligned}
 |\psi_S(t)\rangle = & \left\{ \mathbf{U}_0(t, t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \right. \\
 & \mathbf{U}_0(t, t_0) \left[\mathbf{U}_0^\dagger(t_1, t_0) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_0) \right] \\
 & \times \left[\mathbf{U}_0^\dagger(t_2, t_0) V_S(t_2) \mathbf{U}_0(t_2, t_0) \right] \dots \\
 & \times \dots \left[\mathbf{U}_0^\dagger(t_{n-1}, t_0) V_S(t_{n-1}) \mathbf{U}_0(t_{n-1}, t_0) \right] \\
 & \left. \times \left[\mathbf{U}_0^\dagger(t_n, t_0) V_S(t_n) \mathbf{U}_0(t_n, t_0) \right] \right\} |\psi_0\rangle. \tag{34.87}
 \end{aligned}$$

Wyrażenie to wygląda na ogromnie skomplikowane. Można je jednak uprościć, jeśli otworzymy wewnętrzne nawiasy i skorzystamy z własności operatora ewolucji swobodnej. I tak na przykład, dla iloczynu dwóch operatorów najbardziej z lewej mamy

$$\mathbf{U}_0(t, t_0) \mathbf{U}_0^\dagger(t_1, t_0) = \mathbf{U}_0(t, t_0) \mathbf{U}_0(t_0, t_1) = \mathbf{U}_0(t, t_1). \tag{34.88}$$

gdzie posłużyliśmy się relacją (34.15) i własnością grupową (34.13). Stosując analogiczne uproszczenia do iloczynów operatorów ewolucji rozdzielających operatory oddziaływania, otrzymamy

$$\begin{aligned}
 |\psi_S(t)\rangle = & \mathbf{U}_0(t, t_0) |\psi_0\rangle \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \dots \int_{t_0}^{t_{n-2}} dt_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \\
 & \mathbf{U}_0(t, t_1) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_2) V_S(t_2) \mathbf{U}_0(t_2, t_3) \dots \\
 & \dots \mathbf{U}_0(t_{n-1}, t_n) V_S(t_n) \mathbf{U}_0(t_n, t_0) |\psi_0\rangle. \tag{34.89}
 \end{aligned}$$

gdzie nadal obowiązuje uporządkowanie chronologicznie (34.84).

Równanie (34.89) przedstawia (w obrazie Schrödingera) ewolucję stanu układu fizycznego opisywanego hamiltonianem $H = H_0 + V_S(t)$. Stan układu w chwili początkowej t_0 dany był wektorem $|\psi_0\rangle$. Na stan ten działa ogromnie złożony operator ewolucji, który w chwili końcowej t produkuje stan $|\psi_S(t)\rangle$. Operator ewolucji jest zapisany w postaci nieskończonego szeregu. Pierwszy (lub lepiej, zerowy) wyraz tego szeregu to $\mathbf{U}_0(t, t_0)$ – operator ewolucji swobodnej dany w (34.53). Ten człon szeregu odpowiada sytuacji, gdy nie ma oddziaływania, lub gdy oddziaływanie jest zaniedbywalnie słabe.

Kolejny, pierwszy człon szeregu ($n = 1$) ma postać

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \mathbf{U}_0(t, t_1) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_0) |\psi_0\rangle. \tag{34.90}$$

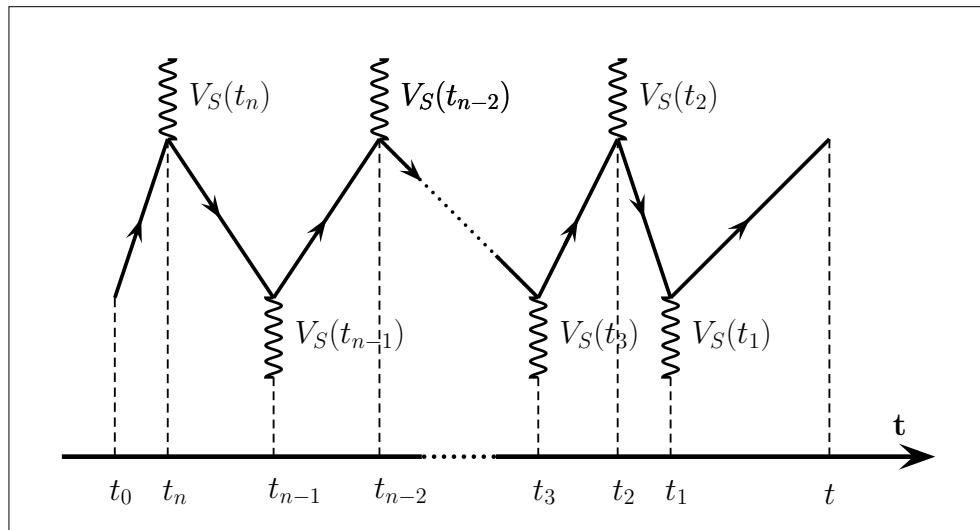
Wyraz ten możemy interpretować w następujący sposób. Od chwili początkowej t_0 do chwili t_1 układ ewoluje swobodnie (odczytujemy operatory od tyłu, w kolejności w jakiej działają na ket początkowy). W chwili t_1 układ zostaje poddany oddziaływaniu $V_S(t_1)$. Następnie, tj. od chwili t_1 do momentu końcowego t znów ewoluje swobodnie. Całka uwzględnia to, że $t_1 \in (t_0, t)$, więc oddziaływanie trzeba "przesumować" po wszystkich chwilach w ciągu rozważanego przedziału czasu.

Następny, drugi ($n = 2$) wyraz szeregu to

$$\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathbf{U}_0(t, t_1) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_2) V_S(t_2) \mathbf{U}_0(t_2, t_0) |\psi_0\rangle. \quad (34.91)$$

Jego interpretacja jest bardzo podobna, tyle że uwzględnia on oddziaływanie dwukrotne w chwilach, wcześniejszej t_2 i późniejszej t_1 .

Struktura kolejnych wyrazów jest taka sama. Wyraz n -ty zawiera n -krotne oddziaływanie w chronologicznie uporządkowanych chwilach. Rysunek 34.1 schematycznie przedstawia sens fizyczny n -tego członu.



Rys. 34.1: Schemat n -tego członu szeregu (34.89). Linie ciągłe przedstawiają ewolucję swobodną układu. W kolejnych chwilach układ jest zaburzany przez oddziaływanie (linie faliste). Schematy tego typu nazywane bywają grafami Feynmana.

Na tym zakończymy analizę ewolucji czasowej układów zaburzanych oddziaływaniem. Jak się później okaże, znalezione rozwinięcia są pozyteczne do dyskusji przybliżeń. Wyrażenie (34.89) może być dobrym punktem wyjścia do konstrukcji tzw. rachunku zaburzeń z czasem.

34.6 Rachunek zaburzeń (pierwszego rzędu) z czasem

34.6.1 Wprowadzenie

Rozważamy pewien układ fizyczny opisywany hamiltonianem H_0 niezależnym od czasu. Przyjmujemy, że znane są nam wartości własne $\{E_n\}$ i wektory własne $\{|\phi_n\rangle\}$. Umiemy więc konstruktywnie rozwiązać zagadnienie własne

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle. \quad (34.92)$$

Stany $\{|\phi_n\rangle\}$ tworzą bazę ortonormalną i zupełną, tj.

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (34.93)$$

Układ ten poddano (w chwili $t_0 = 0$) działaniu zewnętrznego zaburzenia o energii potencjalnej $V_S(t)$ ². W związku z tym ewolucję układu opisuje teraz równanie Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle = (H_0 + V_S(t))|\psi_S(t)\rangle. \quad (34.94)$$

Założymy ponadto, że w chwili włączenia zaburzenia nasz układ znajdował się w jednym ze stanów własnych H_0 , tzn

$$|\psi_S(t=0)\rangle = |\phi_p\rangle. \quad (34.95)$$

Jasne jest, że w wyniku ewolucji stan $|\psi_S(t)\rangle$ będzie się różnił od stanu początkowego. Powstaje więc następujące pytanie: Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że po upływie czasu t badany układ znajdzie się w stanie $|\phi_k\rangle$ (końcowym) – innym stanie własnym H_0 .

Faktyczny stan układ w chwili t dany jest wektorem $|\psi_S(t)\rangle$. Mechanika kwantowa daje od razu odpowiedź na postawione pytanie. Poszukiwane prawdopodobieństwo to

$$P(k, t|p, 0) = |\langle\phi_k|\psi_S(t)\rangle|^2, \quad (34.96)$$

bowiem mówiąc nieco kolokwialnie, $\langle\phi_k|\psi_S(t)\rangle$ jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że układ znajdujący się w stanie $|\psi_S(t)\rangle$ zostanie "znaleziony" w stanie $|\phi_k\rangle$. Obliczenie tej amplitudy wymaga więc znajomości stanu $|\psi_S(t)\rangle$, czyli rozwiązania równania Schrödingera (34.94), co na ogół jest niemożliwe, albo bardzo trudne.

34.6.2 Przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera

Możemy uznać, że szereg (34.89) określający stan $|\psi_S(t)\rangle$ stanowi poszukiwane rozwiązanie równania Schrödingera. Oczywiście obliczenie jego składników, a potem zsumowanie

²Pracujemy w obrazie Schrödingera, stąd indeks "S".

jest równie problematyczne jak rozwiązywanie wyjściowego równania Schrödingera. Jednakże szereg stanowi znakomity punkt wyjścia do rozważań przybliżonych. Możemy ścisłe i formalne rozwiązanie przybliżyć jego dwoma pierwszymi członami. Piszemy więc

$$|\psi_S(t)\rangle = \mathbf{U}_0(t, t_0)|\phi_p\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \mathbf{U}_0(t, t_1) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_0) |\phi_p\rangle, \quad (34.97)$$

gdzie położyliśmy $t_0 = 0$, oraz $|\psi_0\rangle = |\phi_p\rangle$. Oczywiście jest to wyrażenie przybliżone – z dokładnością do oddziaływania w pierwszym rzędzie. Bez trudu wypisujemy potrzebną nam amplitudę prawdopodobieństwa

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \psi_S(t) \rangle &= \langle \phi_k | \mathbf{U}_0(t, t_0) |\phi_p\rangle \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \langle \phi_k | \mathbf{U}_0(t, t_1) V_S(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_0) |\phi_p\rangle. \end{aligned} \quad (34.98)$$

Operator ewolucji swobodnej jest znany, co pozwala napisać

$$\mathbf{U}_0(t_1, t_0) |\phi_p\rangle = \exp\left(\frac{iH_0}{\hbar}(t_1 - t_0)\right) |\phi_p\rangle = \exp\left(\frac{iE_p}{\hbar}(t_1 - t_0)\right) |\phi_p\rangle, \quad (34.99)$$

bowiem $|\phi_p\rangle$ to stan własny H_0 . Pierwszy wyraz w (34.98) zawiera czynnik fazowy i iloczyn $\langle \phi_k | \phi_p \rangle$. Ze względu na ortogonalność wektorów bazy wyraz ten nie daje wkładu do amplitudy prawdopodobieństwa. Na mocy (34.99) i relacji sprzężonej, z (34.98) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \psi_S(t) \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \exp\left(\frac{iE_k}{\hbar}(t_1 - t)\right) \langle \phi_k | V_S(t_1) |\phi_p\rangle \exp\left(-\frac{iE_p}{\hbar}(t_1 - t_0)\right) \\ &= \exp\left(\frac{iE_k t}{\hbar} - \frac{iE_p t_0}{\hbar}\right) \\ &\quad \times \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \exp\left(\frac{i(E_k - E_p)t_1}{\hbar}\right) \langle \phi_k | V_S(t_1) |\phi_p\rangle \end{aligned} \quad (34.100)$$

Poszukiwane prawdopodobieństwo to kwadrat modułu powyższej amplitudy (czynnik fazowy w drugiej linii nie ma znaczenia)

$$P(k, t|p, 0) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt_1 \exp\left(\frac{i\omega_{kp}}{\hbar} t_1\right) \langle \phi_k | V_S(t_1) |\phi_p\rangle \right|^2, \quad (34.101)$$

gdzie $\omega_{kp} = (E_k - E_p)/\hbar$ jest tak zwana częstością Bohra. Uzyskane wyrażenie nazwiemy prawdopodobieństwem (otrzymanym w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń z czasem) przejścia $|\phi_p\rangle \rightarrow |\phi_k\rangle$, które zachodzi pod wpływem zaburzenia $V_S(t)$.

Uzyskany wynik (34.101) jest finalnym rezultatem rachunku zaburzeń z czasem (obliczeń o charakterze przybliżonym), pozwalającym (w pierwszym rzędzie względem oddziaływania) obliczać prawdopodobieństwa przejścia pomiędzy stanami własnymi hamiltonianu niezaburzonego. Przejścia te są spowodowane zewnętrznym zaburzeniem $V_S(t)$ modyfikującym hamiltonian H_0 określający badany układ fizyczny.

Na zakończenie zwróciemy uwagę na kilka spraw.

- Nie powiedzieliśmy tu niczego pozwalającego ocenić, kiedy ograniczenie się do rzędu pierwszego jest uzasadnione. Stosowanie przybliżeń wymaga uzasadnienia.
- Nie zbadaliśmy, czy szereg obcięty do dwóch członów jest zbieżny.
- Suma prawdopodobieństw przejść do wszystkich możliwych stanów końcowych powinna dawać jedynkę. Nie jest jasne czy to rzeczywiście ma miejsce.

Widzimy więc, że przedstawiona tu przybliżona procedura obliczeń budzi wątpliwości. Niektóre z nich zostaną omówione w dalszych rozdziałach. Zaprezentujemy tam inne podejście do rachunku zaburzeń z czasem, a także przedyskutujemy praktyczne zastosowania ułatwiające analizę wymienionych problemów.

* * * * *

Rozdział 35

Kwantowa teoria momentu pędu

35.1 Wektory własne operatorów \vec{J}^2 oraz $J_3 = J_z$

35.1.1 Konstrukcja stanów $| j m \rangle$

Niech \mathcal{E} oznacza pewną przestrzeń wektorową, w której działają operatory \vec{J}^2 i J_3 . Weźmy pod uwagę wartości własne j i m , którym odpowiada unormowany wektor $| j m \rangle$. Wektor ten tworzy podprzestrzeń $\mathcal{E}(j, m)$. Mamy teraz dwie możliwości:

- \vec{J}^2 i J_3 tworzą ZZOK. Wektor $| j m \rangle$ jest wyznaczony jednoznacznie, $\dim \mathcal{E}(j, m) = 1$.
- \vec{J}^2 i J_3 nie tworzą ZZOK. Trzeba dobrać jakiś inny operator, który komutuje z \vec{J}^2 i z J_3 tworząc wspólnie z nimi ZZOK. Wówczas podprzestrzeń $\mathcal{E}(j, m)$ ma wymiar $\dim \mathcal{E}(j, m) = g(j, m)$, odpowiadający ilości różnych wartości własnych dodatkowego operatora (mówimy tu skrótnie o jednym operatorze, ale w razie potrzeby dobieramy ich tyle, żeby utworzyć ZZOK). W tej podprzestrzeni budujemy bazę $| \alpha, j, m \rangle$, gdzie α numeruje wartości własne dodatkowego operatora. Baza ta jest ortonormalna

$$\langle \alpha', j, m | \alpha, j, m \rangle = \delta_{\alpha' \alpha} \quad (35.1)$$

Dowolny wektor z podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m)$ można więc przedstawić w bazie

$$| \phi \rangle \in \mathcal{E}(j, m) \quad \Rightarrow \quad \sum_{\alpha=1}^{g(j, m)} C(\alpha) | \alpha, j, m \rangle, \quad (35.2)$$

gdzie zwracamy uwagę, że zakres zmienności parametru α zależy na ogół od j .

Idąc dalej, stosujemy do wektorów $| \alpha, j, m \rangle$ operatory J_{\pm} . W ten sposób (po unormowaniu) dostajemy wektory $| \alpha, j, m \pm 1 \rangle$ należące do odpowiednio do podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m \pm 1)$ i tworzące bazę w tych podprzestrzeniach. Ponieważ operatory J_{\pm} przyporządkowują wektorom $| \alpha, j, m \rangle$ wektory $| \alpha, j, m \pm 1 \rangle$ w sposób jednoznaczny, więc wnioskujemy, że wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m \pm 1)$ nie ulega zmianie: $\dim \mathcal{E}(j, m \pm 1) = g(j, m)$. Oczywiście możemy dalej stosować J_{\pm} tworząc $\mathcal{E}(j, m \pm 2)$. Kontynuując taką procedurę dojdziemy do

$\mathcal{E}(j, \pm j)$, każda o wymiarze $g(j, m)$. Wynika stąd, że wymiar podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m)$ nie zależy od liczby kwantowej m

$$\dim \mathcal{E}(j, m) = g(j). \quad (35.3)$$

Rozważania te ilustruje poniższa tabela. Każdą kolumnę stanowią wektory z jednej podprzestrzeni $\mathcal{E}(j, m)$. Wektory te mają te same liczby kwantowe j i m zaś różnią się liczbami $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{g_j}$.

$\mathcal{E}(j, -j)$	$\mathcal{E}(j, -j + 1)$	\dots	$\mathcal{E}(j, j)$
$ \alpha_1, j, -j\rangle \xrightarrow{J_+} \alpha_1, j, -j + 1\rangle \xrightarrow{J_+} \dots \xrightarrow{J_+} \alpha_1, j, j\rangle$			
$ \alpha_2, j, -j\rangle \xrightarrow{J_+} \alpha_2, j, -j + 1\rangle \xrightarrow{J_+} \dots \xrightarrow{J_+} \alpha_2, j, j\rangle$			
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$ \alpha_{g(j)}, j, -j\rangle \xrightarrow{J_+} \alpha_{g(j)}, j, -j + 1\rangle \xrightarrow{J_+} \dots \xrightarrow{J_+} \alpha_{g(j)}, j, j\rangle$			

Liczba kwantowa m zmienia się (co jeden) od $m_{min} = -j$ do $m_{max} = j$, a więc przyjmuje $(2j + 1)$ wartości. Fakt ten ilustruje liczba kolumn w tabeli, których jest właśnie $(2j + 1)$.

35.1.2 Reprezentacja standardowa

W powyższych rozważaniach podprzestrzenie $\mathcal{E}(j, m)$ składały się z wektorów tworzących kolumny w tabeli. Równie dobrze możemy zbudować podprzestrzenie $\mathcal{E}_\alpha(j)$, które są rozpięte przez wektory różniące się liczbą m . Wiersze tabeli przedstawiają więc zbiory wektorów tworzących podprzestrzenie $\mathcal{E}_\alpha(j)$. Ponieważ α i j są ustalone, więc

$$\dim \mathcal{E}_\alpha(j) = 2j + 1. \quad (35.4)$$

Podprzestrzenie te są niezmiennicze względem operatora \vec{J} . Operator \vec{J}^2 nie zmienia liczb kwantowych j i m . Operatory J_1, J_2, J_3, J_\pm mogą mieszać wektory o różnych m , lecz nie zmieniają j . A więc działanie tych operatorów na wektory z $\mathcal{E}_\alpha(j)$ przekształca je w inne wektory z tej samej podprzestrzeni

$$\mathcal{E}_\alpha(j) \xrightarrow{J_1, J_2, J_3, J_\pm} \mathcal{E}_\alpha(j). \quad (35.5)$$

W związku z tym operatory \vec{J} (i ich kombinacje) działające na tej podprzestrzeni można reprezentować za pomocą macierzy $(2j + 1) \times (2j + 1)$.

Podprzestrzeń $\mathcal{E}_\alpha(j)$ jest więc rozpięta przez wektory $|\alpha, j, m\rangle$ o ustalonych α i j . Cała przestrzeń \mathcal{E} będzie więc suma takich podprzestrzeni

$$\mathcal{E} = \bigoplus_j \bigoplus_{\alpha=1}^{g(j)} \mathcal{E}_\alpha(j) \quad (35.6)$$

Jeszcze raz podkreślamy, że zakres zmienności parametru α zależy od konkretnej wartości j . Wektory rozpinające całą przestrzeń tworzą bazę ortonormalną, zatem

$$\langle \alpha', j', m' | \alpha, j, m \rangle = \delta_{\alpha' \alpha} \delta_{j' j} \delta_{m' m}, \quad (35.7)$$

bowiem indeksy α , j i m numerują wartości własne obserwabli (operatorów hermitowskich). Wektory $|\alpha, j, m\rangle$ spełniają także relację zupełności.

$$\sum_j \sum_{\alpha=1}^{g(j)} \sum_{m=-j}^j |\alpha, j, m\rangle \langle \alpha, j, m| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (35.8)$$

Dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ można w sposób jednoznaczny rozłożyć na wektory bazy

$$|\psi\rangle = \sum_j \sum_{\alpha=1}^{g(j)} \sum_{m=-j}^j C_{jm}(\alpha) |\alpha, j, m\rangle. \quad (35.9)$$

gdzie $C_{jm}(\alpha) = \langle \alpha, j, m | \psi \rangle$. Wektory $|\alpha, j, m\rangle$ są wektorami własnymi obserwabli \vec{J}^2 , J_3 oraz pewnego \hat{A} (które komutują parami i tworzą ZZOK). Zatem

$$\vec{J}^2 |\alpha, j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\alpha, j, m\rangle \quad (35.10a)$$

$$J_3 |\alpha, j, m\rangle = m\hbar |\alpha, j, m\rangle \quad (35.10b)$$

$$\hat{A} |\alpha, j, m\rangle = a_{\alpha j} |\alpha, j, m\rangle \quad (35.10c)$$

Wartości własne $a_{\alpha j}$ obserwabli \hat{A} numerujemy indeksami α , j , co jest wyrazem zależności tego, ile wartości własnych $a_{\alpha j}$ odpowiada danemu j . Sens fizyczny obserwabli \hat{A} zależy od kontekstu fizycznego. Jeżeli \vec{J}^2 i J_3 stanowią ZZOK, to wówczas $\alpha \equiv 1$ i $g(j) \equiv_j 1$, co oznacza, że dodatkowy parametr jest zbyteczny i nie wnosi żadnych informacji.

* * * * *

Rozdział 36

Orbitalny momentu pędu

36.1 Harmoniki sferyczne

36.1.1 Wprowadzenie

Funkcje własne (14.47) orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej

$$Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad = \langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta), \quad (36.1)$$

nazwiemy harmonikami sferycznymi. Jako funkcje własne obserwabli, harmoniki sferyczne muszą spełniać typowe warunki nakładane na funkcje falowe.

- Harmoniki sferyczne tworzą zbiór funkcji ortonormalnych, tj. muszą spełniać

$$\begin{aligned} \delta_{ll'} \delta_{mm'} &= \langle l m | l' m' \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \langle l m | \theta \varphi \rangle \langle \theta \varphi | l' m' \rangle \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (36.2)$$

Pierwsza równość jest wyrazem ortonormalności stanów własnych orbitalnego momentu pędu. Druga wynika z zastosowania relacji zupełności (14.49) do równości poprzedniej. Trzeci krok to po prostu zastosowanie definicji (36.1).

- Stany własne orbitalnego momentu pędu muszą być bazą zupełną. Wobec tego muszą spełniać warunek

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l | l m \rangle \langle l m | = \hat{\mathbf{1}}. \quad (36.3)$$

Z ortonormalności bazy $|\theta \varphi\rangle$ (14.50) oraz z powyższego, wynika ciąg równości

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi') &= \langle \theta \varphi | \theta' \varphi' \rangle \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \langle \theta \varphi | l m \rangle \langle l m | \theta' \varphi' \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi'), \end{aligned} \quad (36.4)$$

co stanowi relację zupełności dla harmonik sferycznych.

36.1.2 Konstrukcja harmonik sferycznych

Uwagi wstępne

Konstrukcję harmonik sferycznych można prowadzić na różne sposoby. Przedstawimy tu zarys jednego z nich, a szczegóły omówimy w *Dodatkach matematycznych*. Zauważmy najpierw, że z ogólnej teorii wynika, iż stan $|l, l\rangle$ odpowiadający maksymalnej wartości m (dla danego l) musi spełniać relację

$$L_+ |l, l\rangle = 0. \quad (36.5)$$

Jeśli teraz bra $\langle \theta \varphi |$ podziała z lewej na powyższą równość, to automatycznie przejdziemy do reprezentacji położeniowej. Biorąc operator L_+ według (14.34c) otrzymamy równanie

$$e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{ll}(\theta, \varphi) = 0. \quad (36.6)$$

Z definicji (36.1) wynika $Y_{ll}(\theta, \varphi) = e^{il\varphi} F_{ll}(\theta)$, co podstawiamy do naszego równania. W wyniku elementarnych manipulacji otrzymujemy

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta F_{ll}(\theta) = 0, \quad (36.7)$$

gdzie już możemy używać zwykłych pochodnych, bo $F_{ll}(\theta)$ jest funkcją jednej zmiennej. W tym momencie możemy naszkicować procedurę konstrukcji harmonik sferycznych.

- Rozwiążując równanie (36.7) zbudujemy funkcję $e^{il\varphi} F_{ll}(\theta)$, która trzeba unormować. W ten sposób znajdziemy harmonikę $Y_{ll}(\theta, \varphi)$.
- Dalej, pracując cały czas w reprezentacji położeniowej, będziemy działać na $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ operatorem obniżającym L_- . W ten sposób wygenerujemy harmoniki sferyczne o coraz to mniejszym numerze m . Na przykład, w pierwszym takim kroku mamy

$$Y_{l,l-1}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | l, l-1 \rangle \propto L_- \langle \theta \varphi | l, l \rangle = L_- Y_{l,l}(\theta, \varphi). \quad (36.8)$$

Przy przejściu do drugiej linii wpisaliśmy znak proporcjonalności, ponieważ operator L_+ produkuje pewien dodatkowy czynnik, który trzeba wyeliminować prowadząc normowanie harmonik sferycznych.

- Kontynuując stosowanie L_- będziemy budować harmoniki sferyczne o coraz mniejszych liczbach m , aż wreszcie dojdziemy do $m_{min} = -l$.

Obliczenia $F_{ll}(\theta)$

Aby efektywnie skorzystać z takiej procedury musimy najpierw wyznaczyć funkcję $F_{ll}(\theta)$ z równania (36.7). Równanie to przepisujemy w postaci

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{d\theta} = l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_{ll}(\theta). \quad (36.9)$$

Jest to równanie o rozdzielających się zmiennych

$$\frac{d F_{ll}(\theta)}{F_{ll}(\theta)} = l \frac{d \sin \theta}{\sin \theta}, \quad (36.10)$$

które prosto scałkować. Otrzymujemy

$$F_{ll}(\theta) = C_l (\sin \theta)^l, \quad (36.11)$$

gdzie C_l jest stałą całkowania, którą trzeba określić na drodze normowania. Wobec tego, pierwsza skonstruowana harmonika sferyczna jest postaci

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = C_l e^{il\varphi} (\sin \theta)^l, \quad (36.12)$$

co trzeba unormować.

Normowanie

Przystępujemy więc do normowania. Na podstawie (36.2) musimy mieć

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |C_l|^2 e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l e^{il\varphi} (\sin \theta)^l \\ &= 2\pi |C_l|^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta (\sin \theta)^{2l}. \end{aligned} \quad (36.13)$$

Zamieniamy zmienną całkowania $x = \cos \theta$. Otrzymana funkcja podcałkowa jest parzysta i wobec tego mamy

$$1 = 4\pi |C_l|^2 \int_0^1 dx (1-x^2)^l = 4\pi |C_l|^2 I_1(l). \quad (36.14)$$

Całka $I_1(l)$ jest obliczona w *Dodatkach matematycznych*. Rezultat jest następujący

$$I_1(l) = \int_0^1 dx (1-x^2)^l = \frac{[2^l l!]^2}{(2l+1)!}. \quad (36.15)$$

Podstawiając tę całkę do wzoru (36.14) łatwo otrzymujemy

$$|C_l| = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{1}{2^l l!}. \quad (36.16)$$

Harmonika $Y_{ll}(\theta, \varphi)$

Do określenia pozostaje jedynie faza stałej normalizacyjnej. Przyjmujemy tutaj fazę równą $(-1)^l$, a przyczynę tego wyboru omówimy w *Dodatkach matematycznych*. Wstawiając obliczoną stałą do wzoru (36.12) otrzymujemy ostateczną postać skonstruowanej harmoniki sferycznej

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l. \quad (36.17)$$

Stosując teraz operator obniżający L_- możemy działać nim na uzyskaną harmonikę. W ten sposób otrzymamy $Y_{l,l-1}(\theta, \varphi)$. Procedurę tę omawiamy szczegółowo w *Dodatkach matematycznych*.

36.1.3 Harmoniki sferyczne – zebranie informacji

Nie możemy tu prowadzić wykładu dotyczącego teorii funkcji specjalnych. Zbierzemy tu jedynie rezultaty wyprowadzone w *Dodatkach matematycznych* i przedstawimy wzory pożyteczne w dalszym ciągu wykładu.

Harmoniki sferyczne – funkcje własne orbitalnego momentu pędu w reprezentacji położeniowej – można przedstawić na dwa równoważne sposoby

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \\ &= \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}. \end{aligned} \quad (36.18)$$

Z powyższych określeń harmonik sferycznych wynika relacja sprzężenia zespolonego

$$[Y_{lm}(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi). \quad (36.19)$$

Harmoniki sferyczne można zapisać za pomocą stwarzyszonych funkcji Legendre'a (patrz *Dodatek matematyczny D*) w postaci

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta), \quad (36.20a)$$

gdzie $m \geq 0$. Natomiast dla $m < 0$ mamy

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (36.20b)$$

W *Dodatku matematycznym D* sprawdzamy, poprzez bezpośrednie obliczenia, że tak zadané harmoniki sferyczne istotnie są rozwiązaniami zagadnień własnych (14.48).

Przy odbiciu przestrzennym gdy kąty sferyczne ulegają następującym zamianom

$$\theta \xrightarrow{\text{odbicie}} \pi - \theta, \quad \varphi \xrightarrow{\text{odbicie}} \varphi + \pi, \quad (36.21)$$

harmoniki sferyczne mają własność

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \xrightarrow{\text{odbicie}} Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (36.22)$$

co, jak mówimy, określa parzystość harmonik sferycznych.

Posługując się wzorem (36.18) możemy bez trudu wyliczyć i wypisać kilka pierwszych harmonik sferycznych. Dla $l = 0$ jedynie możliwą wartością m jest zero. Zatem

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 0 0 \rangle = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}. \quad (36.23)$$

Dla przypadku $l = 1$ mamy trzy możliwe wartości $m = -1, 0, 1$. A więc mamy też trzy harmoniki sferyczne

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 1 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta, \quad (36.24a)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 1 0 \rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta. \quad (36.24b)$$

Dla $l = 2$ mamy pięć możliwych $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Odpowiednie pięć harmonik sferycznych ma postać

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 2 \rangle = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \theta, \quad (36.25a)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 \pm 1 \rangle = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta \cos \theta, \quad (36.25b)$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | 2 0 \rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (36.25c)$$

Często przydatna jest relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) \cos \theta &= Y_{l+1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \\ &+ Y_{l-1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \end{aligned} \quad (36.26)$$

Harmoniki sferyczne stanowią zupełny zbiór funkcji ortonormalnych, tzn. zachodzi relacja ortonormalności (36.2), a także relacja zupełności (36.4). Tak więc harmoniki sferyczne stanowią bazę w przestrzeni funkcji zmiennych kątowych (θ, φ) . Oznacza to, że dowolną funkcję $f(\theta, \varphi)$ można rozłożyć w szereg

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (36.27)$$

przy czym współczynniki rozwinięcia dane są jako całki w reprezentacji położeniowej (we współrzędnych sferycznych)

$$C_{lm} = \langle l m | f \rangle = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) f(\theta, \varphi). \quad (36.28)$$

Na koniec zauważmy, że harmoniki sferyczne, a ścisłeji ich część zależna od kąta θ , są powiązane ze stowarzyszonymi wielomianami Legendre'a. Związek ten omawiamy w *Dodatkach matematycznych*.

* * * * *

Rozdział 37

Potencjał centralny

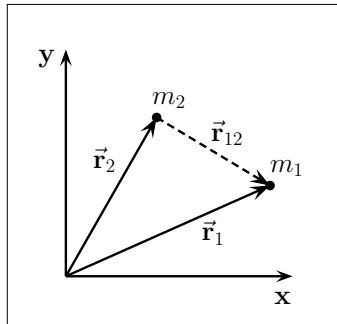
37.1 Układ środka masy i ruch względny. Przypomnienie z fizyki klasycznej

Rozważmy dwa ciała o masach m_1 i m_2 . Zakładamy, że na ten układ dwóch ciał nie działają żadne siły zewnętrzne, zaś ciała oddziaływują przez pole centralne o energii

$$V \equiv V(\vec{r}_{12}) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (37.1)$$

Dopuszczamy tu siły newtonowskie działające wzdłuż linii łączącej obie cząstki. Niekoniecznie muszą to być siły centralne zależne tylko od odległości pomiędzy cząstkami.

Hamiltonian takiego układu będzie mieć oczywiście postać



$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_{12}), \quad (37.2)$$

gdzie $\vec{p}_j = m_j \vec{v}_j = m_j \dot{\vec{r}}_j$. Hamiltonian ten jest niezależny jawnie od czasu (czas jest zmienną cykliczną), więc energia jest stałą ruchu – jest zachowana. Hamiltonowskie równania ruchu

$$\dot{\vec{r}}_j = \frac{\vec{p}_j}{m_j}, \quad \dot{\vec{p}}_j = -\nabla V(\vec{r}_{12}), \quad (37.3)$$

Rys. 37.1: Dwie cząstki i ich położenie względne $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

ze względu na obecność energii potencjalnej nie dają się (w ogólnym przypadku) rozseparować. Powyższy opis wiąże się z układem odniesienia, który nazwiemy laboratoryjnym (LAB).

Aby rozseparować powyższe równania wygodnie jest dokonać przejścia do układu odniesienia związanego ze środkiem masy rozważanego układu dwóch cząstek. Położenie środka masy względem układu LAB dane jest wektorem

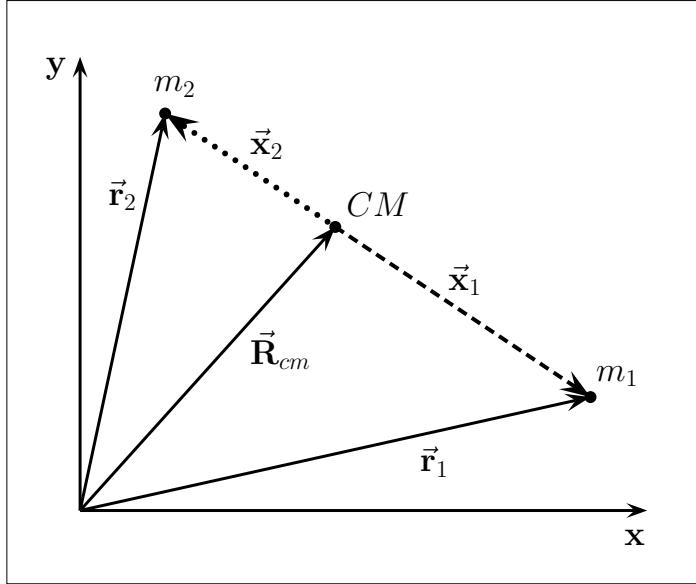
$$\vec{R}_{cm} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (37.4)$$

Układ odniesienia związanego ze środkiem masy oznaczamy jako CM (*center of mass*). Położenia wyrażone w LAB (tj. \vec{r}_1 i \vec{r}_2) związane są z położeniami \vec{x}_1 oraz \vec{x}_2 w CMS, za

pomocą relacji

$$\vec{r}_1 = \vec{x}_1 + \vec{R}_{cm} = \frac{m_2 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm} \quad (37.5a)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{x}_2 + \vec{R}_{cm} = - \frac{m_1 \vec{r}_{12}}{m_1 + m_2} + \vec{R}_{cm}. \quad (37.5b)$$



Rys. 37.2: Układ środka masy znajdującego się w punkcie CM . \vec{R}_{cm} – położenie środka masy względem układu laboratoryjnego (LAB). \vec{r}_1 , \vec{r}_2 – położenia cząstek w LAB. \vec{x}_1 , \vec{x}_2 – położenia cząstek względem środka masy. Położenie względne cząstek $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$.

Biorąc pochodne czasowe w relacjach (37.5) obliczamy prędkości cząstek w LAB za pomocą ich odpowiedników w CMS. Następnie budujemy energię kinetyczną, która okazuje się być postaci

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}_{12}^2 + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}}_{cm}^2, \quad (37.6)$$

gdzie $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ jest tzw. masą zredukowaną układu dwóch cząstek. Nietrudno sprawdzić, że całkowity pęd obu cząstek w układzie CMS: $m_1 \dot{\vec{x}}_1 + m_2 \dot{\vec{x}}_2 = 0$. Wygodnie jest jednak jako zmienne kanoniczne wybrać:

$$\text{położenie względne :} \vec{r} \equiv \vec{r}_{12}, \quad (37.7a)$$

$$\text{położenie środka masy :} \vec{R} \equiv \vec{R}_{cm}. \quad (37.7b)$$

Odpowiednie pędy kanoniczne otrzymamy przez różniczkowanie energii kinetycznej względem \vec{r} i \vec{R}

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}}, \quad = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\mu}{m_1} \vec{p}_1 - \frac{\mu}{m_2} \vec{p}_2 \quad (37.8a)$$

$$\vec{P} = (m_1 + m_2) \dot{\vec{R}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2. \quad (37.8b)$$

Energię układu – hamiltonian możemy wówczas zapisać jako

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}^2}{2M} + V(\vec{r}), \quad (37.9)$$

gdzie $M = m_1 + m_2$ jest całkowitą masą układu dwóch cząstek. Hamiltonian ten prowadzi do równań ruchu

$$\ddot{\vec{r}} = -\nabla_{\vec{r}} V(\vec{r}), \quad \ddot{\vec{R}} = 0. \quad (37.10)$$

Omówiony w skrócie formalizm pozwala na następujące wnioski:

- Z drugiego równania (37.10) wynika, że $\dot{\vec{R}} = \text{const.}$, co oznacza, że ruch środka masy jest jednostajny, prostoliniowy (na układ nie działają żadne siły zewnętrzne). Fakt ten wynika także ze stwierdzenia, że zmienna kanoniczna \vec{R} jest cykliczna (nie występuje w hamiltonianie), więc odpowiadający jej pęd kanoniczny jest stałą ruchu.
- Układ CMS porusza się ruchem jednostajnym względem LAB. Jeśli więc LAB był układem inercjalnym, to takim też jest CMS.
- Wyrażenie $\vec{P}^2/2M$ jest energią kinetyczną układu jako całości. W myśl poprzedniego punktu jest to stała. A więc drugi składnik hamiltonianu (37.9) jest stałą, nie wpływa na kształt równań ruchu i dlatego też, bez straty ogólności, można go pominać, pisząc

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}). \quad (37.11)$$

Innymi słowy jest to hamiltonian układu dwóch cząstek w inercjalnym układzie odniesienia jakim jest CMS. Oczywiście w tym układzie środek masy spoczywa.

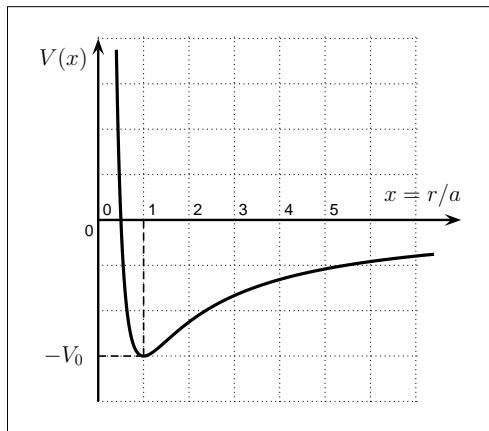
- Hamiltonian (37.11) opisuje ruch fikcyjnej cząstki względem nieruchomego centrum siły. Jest on energią ruchu względnego. Rozwiązujejąc problem ruchu względnego w CMS i dokonując odpowiednich transformacji, możemy ponownie wrócić do układu LAB.

37.2 Model molekuły dwuatomowej. Potencjał Kratzera

37.2.1 Wprowadzenie

Jednym z modeli potencjału oddziaływania dwóch atomów tworzących molekułę jest tzw. potencjał Kratzera

$$V(r) = -2V_0 \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right), \quad (37.12)$$



Rys. 37.3: Potencjał Kratzera

gdzie V_0 i a są stałymi dodatnimi. Jest to dość uproszczony model, bowiem nie opisuje on wewnętrznej struktury atomów. Są tu one "w przybliżeniu" częstotliwościami punktowymi o masach m i M . Potencjał ten można stosować do opisu molekuł, w których jeden z atomów jest znacznie cięższy (np. molekuła jodowodoru HJ). Wówczas masa zredukowana układu $\mu = mM/(M+m)$ praktycznie pokrywa się z masą lżejszego atomu. Cięższy atom leży wówczas w środku układu współrzędnych i (z dobrym przybliżeniem) jest nieruchomy. Założenie $M \gg m$ nie jest jednak konieczne i będziemy się posługiwać masą zredukowaną μ opisując molekułę w układzie środka masy. Nie będziemy tu wnikać w przesłanki fizyczne pozwalające wyprowadzić, czy też uzasadnić postać potencjału (37.12). Przyjmiemy, że potencjał ten może być modelem oddziaływanego międzyatomowego w molekułach dwuatomowej. Zajmiemy się rozwiązywaniem odpowiedniego równania Schrödingera. Problem ma oczywiście symetrię sferyczną, więc stosować będziemy radialne równanie Schrödingera. Zanim tym się zajmiemy poczynimy kilka uwag na temat potencjału (37.12).

Parametry określające potencjał Kratzera można powiązać (co omówimy dokładniej nieco dalej) z następującymi wielkościami fizycznymi

- częstością drgań molekuły

$$\omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}}, \quad (37.13)$$

gdzie μ masa zredukowana dwóch atomów $\mu = mM/(M+m)$;

- momentem bezwładności molekuły

$$I = \mu a^2, \quad (37.14)$$

przy czym można pokazać, że w realnych wypadkach doświadczalnych zachodzi nierówność

$$I\omega = \sqrt{2V_0 \mu a^2} \gg \hbar. \quad (37.15)$$

Potencjał Kratzera ma oczywiste własności

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} V(r) &= +\infty, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) &= 0. \end{aligned} \quad (37.16)$$

Co więcej, potencjał ten ma minimum, bowiem pochodna

$$\begin{aligned} \frac{dV(r)}{dr} &= -2V_0 \left(-\frac{a}{r^2} + \frac{a^2}{r^3} \right) \\ &= 2V_0 \frac{a}{r^2} \left(1 - \frac{a}{r} \right), \end{aligned} \quad (37.17)$$

zniaka w punkcie $r = a$. Wartość $V(r)$ w minimum wynosi $V(a) = -V_0$ (patrz rysunek). Fakty te określają sens fizyczny parametrów (stałych) V_0 i a . Są one wyznaczane doświadczalnie, ich konkretne wartości zależą od tego jakie atomy (jakich pierwiastków chemicznych) wchodzą w skład badanej molekuły.

37.2.2 Radialne równanie Schrödingera

Potencjał Kratzera jest potencjałem centralnym, więc stosują się do niego wszelkie po czynione uprzednio uwagi. Równanie Schrödingera w układzie środka masy

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (37.18)$$

sprowadza się do równania radialnego (15.74), w tym przypadku o postaci

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + 2V_0 \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u(r) = 0. \quad (37.19)$$

Pełna funkcja falowa (we współrzędnych sferycznych) jest postaci

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (37.20)$$

przy czym funkcja radialna $u(r)$ musi spełniać warunek

$$u(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0. \quad (37.21)$$

Funkcja radialna $u(r)$ na pewno będzie zależeć od orbitalnej liczby kwantowej l , a także (jak się spodziewamy) od jeszcze jakieś innej. Na razie jednak nie zaznaczamy jawnie tych zależności.

Zmienne bezwymiarowe

Zanim przystąpimy do rozwiązywania równania radialnego, dokonamy zamiany zmiennych. Wprowadzamy bezwymiarową zmienną

$$x = \frac{r}{a} \implies \frac{d}{dr} = \frac{1}{a} \frac{d}{dx} \implies \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (37.22)$$

Równanie radialne zapisane w zmiennej x przyjmuje postać

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \left[\frac{2\mu a^2 E}{\hbar^2} + 2 \frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^2} \right) - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] u(r) = 0. \quad (37.23)$$

Wygodnie jest wprowadzić dodatkowe (bezwymiarowe) wielkości pomocnicze

$$\beta^2 = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \quad \text{oraz} \quad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \quad (37.24)$$

Liczba γ^2 jest – w myśl poczynionych założeń dodatnia, więc $\gamma \in \mathbb{R}$. Znak parametru β^2 zależy od znaku energii E . Stany związane (do badania których się tutaj ograniczamy)

odpowiadają energii ujemnej $E = -|E|$. Wówczas wielkość β^2 jest dodatnia i możemy napisać

$$\beta = \sqrt{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} |E|} > 0, \quad (37.25)$$

co automatycznie ustala znak liczby β . Stosując wprowadzone oznaczenia w równaniu (37.23) sprowadzamy radialne równanie Schrödingera do

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + \left[-\beta^2 + \frac{2\gamma^2}{x} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} \right] u(r) = 0. \quad (37.26)$$

Musimy teraz rozwiązać to równanie.

Rozwiązania asymptotyczne dla $x \gg 1$

Dla dostatecznie dużych wartości argumentu x możemy w równaniu (37.26) zaniedbać człony zawierające x w mianownikach. Równanie to redukuje się wtedy do

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} - \beta^2 u(r) \approx 0. \quad (37.27)$$

Rozwiązań tego równania jest następujące (co łatwo sprawdzić)

$$u(x) \xrightarrow{x \gg 1} e^{\beta x} + e^{-\beta x}. \quad (37.28)$$

Ponieważ β jest parametrem dodatnim, więc rozwiązanie $e^{\beta x}$ jako nienormowalne możemy odrzucić. Wobec tego oczekujemy, że radialna funkcja falowa dla dużych x to

$$u(x) \xrightarrow{x \gg 1} e^{-\beta x}. \quad (37.29)$$

Rozwiązania asymptotyczne dla $x \rightarrow 0$

W tym przypadku dominuje człon zawierający x^{-2} . Równanie (37.26) sprowadza się więc do

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} - \frac{\gamma^2 + l(l+1)}{x^2} u(r) = 0. \quad (37.30)$$

Rozwiązań szukamy teraz w postaci $u(x) = x^s$. Postulat ten, po podstawieniu do (37.30) daje związek

$$s(s-1) - (\gamma^2 + l(l+1)) = 0. \quad (37.31)$$

Jest to trójmian kwadratowy względem niewiadomej s . Jego rozwiązania to

$$s_{\pm} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (37.32)$$

Parametr γ jest dodatni, więc wyrażenie pod pierwiastkiem jest większe niż $\frac{1}{2}$. Wobec tego rozwiązanie, w którym $s_- < 0$, jest fizycznie niedopuszczalne, bo jest rozbieżne

w zerze. A zatem jedynie możliwe jest rozwiązywanie z s_+ , bowiem zapewnia, że funkcja radialna znika w zerze. Wobec tego dla małych odległości międzyatomowych radialna funkcja falowa powinna zachowywać się jak

$$u(x) \xrightarrow[x \rightarrow 1]{} x^s, \quad \text{gdzie} \quad s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2} > 1. \quad (37.33)$$

Równanie dla pomocniczej funkcji $f(x)$

Biorąc pod uwagę zachowanie asymptotyczne (37.29) i (37.33) szukamy funkcji radialnej $u(x)$ w postaci

$$u(x) = x^s e^{-\beta x} f(x), \quad (37.34)$$

gdzie $f(x)$ jest funkcją nieznaną. Musi ona jednak zachowywać się "przyzwoicie", aby nie popsuć przedyskutowanych wyżej zachowań asymptotycznych. Poszukiwana funkcja $f(x)$ musi spełniać równanie, które znajdziemy, podstawiając postulat (37.34) do równania radialnego (37.26). Wykonując niezbędne różniczkowania i skracając czynnik $x^{s-1} e^{-\beta x}$ otrzymujemy

$$x \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + (2s - 2\beta x) \frac{df(x)}{dx} + (2\gamma^2 - 2\beta s) f(x) = 0. \quad (37.35)$$

Równanie to przypomina konfluentne równanie hipergeometryczne. Aby lepiej to zobaczyć, dokonamy ponownie zamiany zmiennej. Tym razem wprowadzamy

$$\xi = 2\beta x \implies \frac{d}{dx} = 2\beta \frac{d}{d\xi} \implies \frac{d^2}{dx^2} = 4\beta^2 \frac{d^2}{d\xi^2}. \quad (37.36)$$

Po prostych przekształceniach, z (37.35) dostajemy

$$\xi \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} + (2s - \xi) \frac{d^2 f(\xi)}{d\xi} - \left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}\right) f(\xi) = 0. \quad (37.37)$$

Rzeczywiście więc mamy równanie konfluentne hipergeometryczne (patrz *Dodatki matematyczne*) z parametrami

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta}, \quad \text{oraz} \quad c = 2s. \quad (37.38)$$

Możemy skorzystać ze znanych rozwiązań (B.2) pisząc (wracając od razu do zmiennej x)

$$\begin{aligned} f(x) &= A {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}, 2s, 2\beta x\right) \\ &+ B x^{1-2s} {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta} - 2s, 2 - 2s, 2\beta x\right), \end{aligned} \quad (37.39)$$

gdzie do stałej B wciągnęliśmy czynnik $(2\beta)^{1-2s}$. Drugi składnik rozwiązania po podstawieniu do (37.34) wyprodukuje czynnik $x^s x^{1-2s} = x^{1-s}$. Ponieważ $s > 1$, więc czynnik taki

da osobliwe zachowanie funkcji $u(x)$ w okolicach zera. Wobec tego ta część rozwiązania jest niefizyczna. Trzeba więc przyjąć $B = 0$, dzięki czemu w (37.39) zostaje tylko pierwszy składnik. Tak obliczoną funkcję $f(x)$ podstawiamy do (37.34) otrzymując funkcję radialną w postaci

$$u(x) = A x^s e^{-\beta x} {}_1F_1\left(s - \frac{\gamma^2}{\beta}, 2s, 2\beta x\right) \quad (37.40)$$

Konieczna jest dalsza dyskusja uzyskanego rozwiązania. Wynika to stąd, że dla dużych argumentów konfluentna funkcja hipergeometryczna (patrz (B.9)) zachowuje się jak

$${}_1F_1(a, c, 2\beta x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} (2\beta x)^{a-c} e^{2\beta x}, \quad (37.41)$$

co w zestawieniu z (37.40) sprawia, że dla dużych x -ów funkcja radialna rozbiega jak $e^{\beta x}$ i tym samym jest nienormowalna. Jedyną możliwością jest zredukowanie konfluentnej funkcji hipergeometrycznej do wielomianu. Zachodzi to wtedy, gdy jej pierwszy parametr jest niedodatnią liczbą całkowitą, to jest gdy

$$a = s - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n, \quad \text{gdzie} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (37.42)$$

Warunek ten omówimy nieco dalej. Warto jednak zauważyć, że radialna funkcja falowa zależy teraz od dwóch liczb kwantowych: od l (poprzez parametr s) i od wprowadzonej tu liczby n – radialnej liczby kwantowej.

37.2.3 Pełna funkcja falowa

Pełna funkcja falowa dla molekuły (w układzie środka masy i we współrzędnych sferycznych) ma postać (37.20), przy czym funkcja radialna dana jest w (37.40). Łącząc te wyniki i wracając do wyjściowych zmiennych mamy

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} A \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) \left(\frac{r}{a}\right)^s {}_1F_1\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (37.43)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy liczby kwantowe od których zależy funkcja falowa. Możemy jeszcze przedefiniować stałą normalizacyjną A wciągając do niej wszelkie stałe parametry, wówczas pełna funkcja falowa przyjmuje postać

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_1F_1\left(-n, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (37.44)$$

Przypominamy ponadto, że

$$\beta^2 = -\frac{2\mu a^2}{\hbar^2} E, \quad \gamma^2 = \frac{2\mu a^2}{\hbar^2} V_0, \quad (37.45a)$$

oraz

$$s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}. \quad (37.45b)$$

Radialna liczba kwantowa n jest związana z pozostałymi parametrami poprzez relację (37.42), co musimy jeszcze przedyskutować.

37.2.4 Kwantowanie energii

Wyrażenie ścisłe

Warunek (37.42) określający dopuszczalne fizycznie funkcje falowe (przy nieujemnych n)

$$\frac{\gamma^2}{\beta} - s = n, \quad (37.46)$$

określa również dozwolone energie molekuły bowiem parametr β zależy od energii. Istotnie, biorąc go z (37.25) dostajemy

$$\gamma^2 \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu a^2 |E|}} = n + s. \quad (37.47)$$

Analizujemy z założenia tylko stany związane, dla których energia jest ujemna, więc rozwiąkując powyższą formułę mamy

$$E_{nl} = - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \cdot \frac{\gamma^4}{(n + s)^2}. \quad (37.48)$$

W myśl wprowadzonych oznaczeń (37.24) mamy $\hbar^2 \gamma^2 / 2\mu a^2 = V_0$, więc wstawiając s dane w (37.33) ostatecznie piszemy

$$\begin{aligned} E_{nl} &= - V_0 \gamma^2 \left[n + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right]^{-2} \\ &= - V_0 \left[\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{\gamma^2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} \right]^{-2} \end{aligned} \quad (37.49)$$

Stan podstawowy molekuły dwuatomowej, tj. stan o najniższej energii odpowiada liczbom kwantowym $n = l = 0$. Jego energia wynosi

$$E_{00} = - V_0 \left[\frac{1}{2\gamma} + \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right]^{-2} = - E_{dis}. \quad (37.50)$$

Rozerwanie wiązania międzyatomowego wymaga dostarczenia molekule właśnie takiej energii. Jest to więc, innymi słowy, energia dysocjacji molekuły.

Powyższe wyniki są ścisłe, w tym sensie, że w ramach naszego modelu nie poczyniliśmy żadnych dodatkowych założeń upraszczających. Otrzymane poziomy energetyczne, są numerowane liczbami kwantowymi n i l , które są nieujemnymi liczbami całkowitymi. Dla danego l , magnetyczna liczba kwantowa m przyjmuje $(2l + 1)$ dozwolonych wartości i tyle też wynosi degeneracja poziomu E_{nl} . Jest to, jak wiemy, degeneracja o charakterze zasadniczym, typowa dla układów fizycznych ze sferycznie symetrycznym potencjałem.

Wyrażenie przybliżone

Zauważmy teraz, że założenia (37.15) wynika oszacowanie

$$\frac{I\omega}{\hbar} = \sqrt{2V_0 \frac{\mu a^2}{\hbar^2}} = \gamma \gg 1, \quad (37.51)$$

które przyjmiemy na razie "na wiarę", a które uzasadnimy nieco dalej. Założymy jeszcze, że liczby kwantowe n i l są niezbyt duże, tak że spełnione są warunki dodatkowe

$$\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1, \quad \text{oraz} \quad \frac{l + \frac{1}{2}}{\gamma} \ll 1. \quad (37.52)$$

Przy tych założeniach możemy rozwiniąć wyrażenie (37.49) dla energii molekuły rozwiniąć w szereg. Najpierw rozwiniemy pierwiastek, korzystając ze wzoru $\sqrt{1+x} \approx 1+x/2-x^2/8$. Otrzymujemy wówczas

$$E_{nl} \approx -V_0 \left[1 + \frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{8\gamma^4} \right]^{-2}. \quad (37.53)$$

Zgodnie z poczynionymi założeniami, wszystkie wyrazy (za wyjątkiem jedynki) są bardzo małe. Możemy ponownie rozwiniąć w szereg. Musimy jednak być ostrożni. Chcemy bowiem dokonać obliczeń z dokładnością do wyrazów rzędu γ^{-3} . Wobec tego że mamy tu składniki rzędu γ^{-1} musimy w rozwinięciu uwzględnić wyrazy trzeciego rzędu. Korzystamy teraz z rozwinięcia $(1+x)^{-2} \approx 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3$. Stosując je do (37.53) dostajemy

$$\begin{aligned} E_{nl} \approx & -V_0 \left[1 - 2 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right) \right. \\ & + 3 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^2 \\ & \left. - 4 \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{2\gamma^2} - \frac{(l + \frac{1}{2})^4}{2\gamma^4} \right)^3 \right]. \quad (37.54) \end{aligned}$$

Wykonujemy teraz wszelkie niezbędne mnożenia i potęgowania, pozostawiamy jednak wyrazy co najwyżej rzędu γ^{-3} . W rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} E_{nl} \approx & -V_0 + V_0 \left[\frac{2(n + \frac{1}{2})}{\gamma} + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\gamma^2} - \frac{3(n + \frac{1}{2})^2}{\gamma^2} \right. \\ & \left. - \frac{3(n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2}{\gamma^3} + \frac{4(n + \frac{1}{2})^3}{\gamma^3} \right]. \quad (37.55) \end{aligned}$$

Z wyrażenia tego bez trudu otrzymujemy przybliżoną wartość energii dysocjacji

$$E_{dis} = -E_{00} \approx V_0 - \frac{V_0}{\gamma} + \frac{V_0}{2\gamma^2} - \frac{V_0}{8\gamma^3}, \quad (37.56)$$

co można także otrzymać dokonując rozwinięcia ścisłej formuły (37.50).

W uzyskanych przybliżeniach dla energii molekuły pierwszy wyraz jest równy minimalnej wartości energii potencjalnej. Wskazuje to, że dokonaliśmy rozwinięcia w otoczeniu minimum energii potencjalnej $V_{min} = -V_0$. Rozważymy to teraz dokładniej.

37.2.5 Rozwinięcie potencjału w otoczeniu $r_{min} = a$

Potencjał Kratzera (37.12) możemy przepisać w postaci

$$\begin{aligned} V(r) &= -2V_0 \left[\frac{a}{a+(r-a)} - \frac{a^2}{2[a+(r-a)]^2} \right] \\ &= -2V_0 \left[\frac{1}{1+\frac{r-a}{a}} - \frac{1}{2[1+(\frac{r-a}{a})]^2} \right]. \end{aligned} \quad (37.57)$$

Oczywiście $(r-a)$ jest odchyleniem odległości pomiędzy atomami tworzącymi molekułę od wartości $r_{min} = a$, której odpowiada minimalna wartość potencjału. Wprowadźmy teraz odchylenie bezwymiarowe y i przyjmijmy, że jest ono małe, to jest

$$y = \frac{r-a}{a}, \quad \text{oraz} \quad y \ll 1. \quad (37.58)$$

Potencjał Kratzera (37.57) zapiszemy za pomocą zmiennej y

$$V(r) = -2V_0 \left[\frac{1}{1+y} - \frac{1}{2(1+y)^2} \right]. \quad (37.59)$$

Oba ułamki dla małych y rozwijamy w szeregi z dokładnością do y^2 i otrzymujemy

$$\begin{aligned} V(r) &= -2V_0 \left[(1-y+y^2) - \frac{1}{2}(1-2y+3y^2) \right] \\ &= -V_0 + V_0 y^2 = -V_0 + V_0 \frac{(r-a)^2}{a^2}. \end{aligned} \quad (37.60)$$

Widzimy więc, że potencjał Kratzera w otoczeniu minimum zachowuje się podobnie do potencjału oscylatora harmonicznego $V_{osc} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 y^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2(r-a)^2$. Porównując to z wyrażeniem (37.60) odczytujemy

$$\frac{V_0}{a^2} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \quad \text{skąd wynika} \quad \omega = \sqrt{\frac{2V_0}{\mu a^2}}, \quad (37.61)$$

co oczywiście uzasadnia notację (37.13) wprowadzoną na początku naszych rozważań. Uzyskane przybliżenie harmoniczne nie powinno być niczym nieoczekiwany. Każdą krzywą w okolicach jej minimum można bowiem przybliżyć parabolą.

Potencjał oscylatora wyznacza poziomy energetyczne rozłożone w równych odległościach wynoszących $\hbar\omega$. Przybliżenie potencjału Kratzera przez potencjał oscylatora jest dobre tylko w niewielkim otoczeniu minimum. Oczekujemy więc, że głębokość minimum powinna być duża w porównaniu z odległościami pomiędzy (przybliżonymi) poziomami oscylatorowymi. A więc powinna zachodzić relacja

$$\hbar\omega \ll V_0 \quad \text{to znaczy} \quad \sqrt{\frac{2\hbar^2 V_0}{\mu a^2}} \ll V_0. \quad (37.62)$$

Oczywiście relacja ta jest równoważna następującej

$$1 \ll \sqrt{\frac{\mu a^2 V_0}{2\hbar^2}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \frac{\gamma}{2}, \quad (37.63)$$

a zatem oszacowanie $\gamma \gg 1$ (por (37.51)) wynika nie tylko z doświadczenia, ale także z przybliżenia harmonicznego. Mówiąc inaczej, możemy stwierdzić, że doświadczenie potwierdza stosowność przybliżenia harmonicznego.

37.2.6 Dyskusja przybliżonego wyrażenia dla E_{nl}

Przybliżone wyrażenie (37.55) możemy teraz zapisać inaczej. Z (37.61) mamy $\omega^2 = 2V_0/\mu a^2$ oraz $I = \mu a^2$, więc

$$V_0 = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (37.64a)$$

oraz

$$\gamma = \sqrt{\frac{2\mu a^2 V_0}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2} \frac{I\omega^2}{2}} = \frac{I\omega}{\hbar}. \quad (37.64b)$$

Za pomocą tych oznaczeń możemy zapisać E_{nl} w postaci

$$\begin{aligned} E_{nl} &\approx -V_0 + \frac{I\omega^2}{2} \left[\frac{2\hbar}{I\omega} (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{I^2\omega^2} (l + \frac{1}{2})^2 - \frac{3\hbar^2}{I^2\omega^2} (n + \frac{1}{2})^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{3\hbar^3}{I^3\omega^3} (n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2 + \frac{4\hbar^3}{I^3\omega^3} (n + \frac{1}{2})^3 \right] \\ &\approx -V_0 + \hbar\omega (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2I} (l + \frac{1}{2})^2 - \frac{3\hbar^2}{2I} (n + \frac{1}{2})^2 \\ &\quad - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} (n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2 + \frac{2\hbar^3}{I^2\omega} (n + \frac{1}{2})^3. \end{aligned} \quad (37.65)$$

Wyrażenie składa się z sześciu członów, które teraz po kolei omówimy.

- Pierwszy składnik to minimalna wartość potencjału $-V_0 = -\frac{1}{2}I\omega^2$. Nie jest on bezpośrednio mierzalny w doświadczeniach typu spektroskopowego. Przy przejściach pomiędzy poziomami (przy obliczaniu różnic energii $\Delta E = E_{n'l'} - E_{nl}$) zawsze się on znosi.
- Drugi składnik $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ jest energią drgań harmonicznych molekuły wzdłuż osi łączącej atomy. Liczbę kwantową n nazywamy dlatego liczbą oscylacyjną. Składnik ten jest dodatni, więc wzbudzenia oscylacyjne podnoszą energię molekuły.
- Trzeci składnik o postaci

$$\frac{\hbar^2}{2I} (l + \frac{1}{2})^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l(l + 1) + \frac{\hbar^2}{8I} \quad (37.66)$$

wiążemy z energią rotacji molekuły wokół jej środka masy. Liczbę l nazywamy wówczas rotacyjną (zamiast orbitalną). I ten składnik jest dodatni, więc także podnosi energię.

- Czwarty człon $-3\hbar^2(n + \frac{1}{2})^2/2I$ jest ujemny. Prowadzi on do obniżenia energii drgań molekuły. Jest to typowy człon anharmoniczny, jest to poprawka do przybliżenia harmonicznego, bowiem potencjał Kratzera tylko w bardzo małym otoczeniu minimum jest harmoniczny.
- Czły piąty o postaci $-3\hbar^3(n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2/2I^2\omega$ opisuje sprzężenie pomiędzy oscylacjami a rotacją molekuły. Jest to znowu odzwierciedlenie faktycznej anharmoniczności potencjału Kratzera.

- I wreszcie człon szósty

$$\frac{2\hbar^3}{I^2\omega} (n + \frac{1}{2})^3 = \frac{4\hbar}{3I\omega} (n + \frac{1}{2}) \cdot \frac{3\hbar^2}{2I} (n + \frac{1}{2})^2. \quad (37.67)$$

Pierwszy czynnik $4\hbar/3I\omega \ll 1$ (zgodnie z założeniem), zaś $(n + \frac{1}{2})$ jest niewielkie. Widzimy więc, że szósty składnik energii jest kolejną poprawką anharmoniczną, na dodatek znacznie mniejszą niż poprawka kwadratowa dana czwartym członem. Zazwyczaj więc ten ostatni składnik energii można zaniedbać.

W świetle tej dyskusji przybliżoną energię molekuły (w modelu Kratzera) zapiszemy w postaci

$$\begin{aligned} E_{nl} \approx & -V_0 + \hbar\omega (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2I} (l + \frac{1}{2})^2 \\ & - \frac{3\hbar^2}{2I} (n + \frac{1}{2})^2 - \frac{3\hbar^3}{2I^2\omega} (n + \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2})^2, \end{aligned} \quad (37.68)$$

choć przybliżenie to jest nieco "gorsze" niż rezultat (37.65).

Przypomnijmy, że rozważania powyższe są słuszne dla liczb kwantowych $(n + \frac{1}{2})$ i $(l + \frac{1}{2})$ małych w porównaniu z parametrem $\gamma = I\omega/\hbar$. Nasze przybliżenie, a także i jego dyskusja zawodzą dla dużych wzbudzeń. Wtedy trzeba posługiwać się ścisłym wzorem (37.49).

37.2.7 Wartość $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym

Wartość oczekiwana $\langle r \rangle$ w stanie podstawowym jest po prostu średnią odległością między dwoma atomami tworzącymi niewzbudzoną molekułę. Wartość ta wynosi

$$\langle r \rangle = \langle \psi_{000} | r | \psi_{000} \rangle = \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr \psi_{000}^*(r, \theta, \varphi) r \psi_{000}(r, \theta, \varphi), \quad (37.69)$$

gdzie musimy podstawić funkcję falową wynikającą z (37.43) lub (37.44). Aby tego dokonać, musimy ją jawnie skonstruować i unormować.

Funkcja falowa stanu podstawowego

Na podstawie wzoru (37.44), w którym kładziemy $n = l = m = 0$. Parametr s wynosi wówczas $s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + 1/4}$. Mamy więc

$$\psi_{000}(r, \theta, \varphi) = A r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) {}_1F_1\left(0, 2s, \frac{2\beta r}{a}\right) Y_{00}(\theta, \varphi), \quad (37.70)$$

Konfluentna funkcja hipergeometryczna z pierwszym argumentem równym niedodatniej liczbie całkowitej jest, jak wiadomo, wielomianem. W rozważanym przypadku redukuje się do wielomianu stopnia zerowego, jest więc tożsamościowo równa 1 (patrz także (B.6)). Harmonika sferyczna $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$. Wobec tego funkcja falowa ma postać

$$\psi_{000}(r, \theta, \varphi) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} r^{s-1} \exp\left(-\frac{\beta r}{a}\right) \quad (37.71)$$

i jej normowanie nie przedstawia problemu. Obliczamy więc całkę

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr |\psi_{000}|^2 = \frac{|A|^2}{4\pi} \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) \\ &= |A|^2 \int_0^\infty dr r^{2s} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) = |A|^2 \Gamma(2s+1) \left(\frac{2\beta}{a}\right)^{-2s-1}, \end{aligned} \quad (37.72)$$

bowiem całka kątowa jest trywialna, zaś całkę radialną bierzemy z tablic. Do obliczenia wartości oczekiwanej (37.69) potrzebujemy właśnie $|A|^2$, więc nie musimy zajmować się fazą stałej normalizacyjnej i po prostu mamy

$$|A|^2 = \frac{1}{\Gamma(2s+1)} \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{-2s-1}. \quad (37.73)$$

Obliczenia wartości oczekiwanej odległości międzyatomowej nie przedstawiają teraz żadnych poważniejszych trudności. Do wzoru (37.69) podstawiamy funkcję falową daną w (37.71) i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{|A|^2}{4\pi} \int d\Omega \int_0^\infty r^2 dr r^{2(s-1)} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) r \\ &= |A|^2 \int_0^\infty dr r^{2s+1} \exp\left(-\frac{2\beta r}{a}\right) = |A|^2 \Gamma(2s+2) \left(\frac{a}{2\beta}\right)^{2s+2}, \end{aligned} \quad (37.74)$$

Biorąc teraz $|A|^2$ daną w (37.73) dostajemy

$$\langle r \rangle = \frac{\Gamma(2s+2)}{\Gamma(2s+1)} \cdot \frac{a}{2\beta} = a \frac{2s+1}{2\beta} \quad (37.75)$$

Rozważamy tutaj stan podstawowy molekuły, w którym $n = 0$. Z warunku kwantowania (37.46) wynika, dla tego przypadku, że $\gamma^2 = s\beta$. Dzięki temu z (37.75) eliminujemy parametr β , a zatem

$$\langle r \rangle = a \frac{2s^2 + s}{2\gamma^2}. \quad (37.76)$$

Następnie podstawiamy $s = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + 1/4}$ i porządkujemy otrzymane wyrażenie

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{a}{2\gamma^2} \left[2 \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right)^2 + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{4}} \right] \\ &= a \left[1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \sqrt{1 + \frac{1}{4\gamma^2}} \right], \end{aligned} \quad (37.77)$$

co stanowi wynik ścisły. Tak jak poprzednio przyjmujemy, że parametr $\gamma \gg 1$ i rozwijamy w szereg wyrażenie pod pierwiastkiem

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &\approx a \left[1 + \frac{3}{4\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma} \left(1 + \frac{1}{8\gamma^2} \right) \right] \\ &\approx a + \frac{3a}{2\gamma} \left(1 + \frac{1}{2\gamma} \right) = a + \frac{3a\hbar}{2I\omega} \left(1 + \frac{1}{2I\omega} \right), \end{aligned} \quad (37.78)$$

gdzie podstawiliśmy $\gamma = I\omega/\hbar$, (patrz (37.51)). Obliczona wartość $\langle r \rangle$ jest średnią odlegością pomiędzy atomami tworzącymi molekułę. jest ona nieco większa niż odległość a odpowiadająca minimum energii potencjalnej.

* * * * *

Rozdział 38

Atom wodoropodobny

38.1 Model Bohra – przypomnienie

Zaznaczmy na wstępie (o czym już wspominaliśmy w kontekście zasady nieoznaczoności), że model Bohra jest niezgodny z przewidywaniami mechaniki kwantowej. Jest on jednak znaczący ze względów historycznych, a ponadto daje pewne intuicyjne pojęcie o budowie atomu. Rzeczą zdumiewającą jest natomiast, że mimo swej błędności, niektóre wyniki otrzymane w ramach modelu Bohra są identyczne ze ścisłymi wynikami mechaniki kwantowej.

38.1.1 Postulaty Bohra

Model Bohra opisuje atom wodoropodobny, to jest atom złożony z jądra o ładunku Ze wokół którego kraży pojedynczy elektron. Model ten bazuje na dwóch następujących założeniach.

- Elektron porusza się po orbicie kołowej wokół jądra (mamy tu więc pojęcie trajektorii – niedozwolone na gruncie mechaniki kwantowej !!!). Siła Coulomba jest siłą dośrodkową (ruch w układzie środka masy)

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{\beta}{r^2}. \quad (38.1)$$

Energia elektronu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej

$$E = \frac{1}{2} \mu v^2 - \frac{\beta}{r}. \quad (38.2)$$

- Postulat Bohra: moment pędu elektronu na orbicie kołowej jest wielokrotnością stałej Plancka \hbar

$$L = \mu vr = n\hbar \quad \text{gdzie} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (38.3)$$

Podkreślmy, że pierwsze założenie jest czysto klasyczne. Drugie – postulat Bohra, określa procedurę kwantowania. Jednakże postulat ten znikąd nie wynika, jest postulatem typu *ad hoc*.

Warto także zauważyć, że możemy postulat (38.3) zapisać

$$2\pi r = \frac{h}{mv} = n\frac{h}{p} = n\lambda, \quad (38.4)$$

gdzie skorzystaliśmy z kolei z hipotezy de Broglie'a. Warunek ten oznacza, że obwód orbity jest pełną wielokrotnością długości fali związanej z elektronem. Innymi słowy, na orbicie kołowej tworzy się fala stojąca. Tego stwierdzenia Bohr jednak nie mógł podać, bowiem hipoteza de Broglie'a jest historycznie późniejsza.

38.1.2 Obliczenia E_n i r_n

W ramach modelu Bohra chcemy teraz obliczyć następujące wielkości:

- E_n – dozwolone energie elektronu w atomie,
- r_n – dozwolone promienie orbit,

bowiem z wprowadzonych założeń wynika, że wielkości te nie mogą przyjmować dowolnych wartości. Równania (38.1)–(38.3) stanowią układ trzech równań z niewiadomymi v , r i E . Z równania (38.3) od razu mamy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r}. \quad (38.5)$$

Zatem możemy wyeliminować prędkość w dwóch pozostałych równaniach, otrzymując w ten sposób

$$\frac{n^2\hbar^2}{\mu r} = \beta, \quad \text{oraz} \quad E = \frac{n^2\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}. \quad (38.6)$$

Pierwsze z powyższych równań daje więc

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{\mu\beta}, \quad (38.7)$$

co wyznacza dozwolone wartości promienia w zależności od liczby kwantowej n . Wynik ten pozwala wyznaczyć energie z drugiego równania (38.6)

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2\mu} \frac{\mu^2\beta^2}{n^4\hbar^4} - \beta \frac{\mu\beta}{n^2\hbar^2} = - \frac{\mu\beta^2}{2n^2\hbar^2}. \quad (38.8)$$

Promień orbity już mamy w (38.7). Zatem z (38.5) wyliczamy prędkość i dostajemy

$$v = \frac{n\hbar}{\mu r} = \frac{n\hbar}{\mu} \frac{\mu\beta}{n^2\hbar^2} = \frac{\beta}{n\hbar}. \quad (38.9)$$

Zbierając wyniki i numerując je całkowitą liczbą dodatnią n mamy

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}, \quad (38.10a)$$

$$r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{\mu\beta} = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu Ze^2}, \quad (38.10b)$$

$$v_n = \frac{1}{n} \frac{\beta}{\hbar} = \frac{1}{n} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}. \quad (38.10c)$$

A zatem poszukiwane wielkości są skwantowane, zarówno energia elektronu jak i promień jego orbity przyjmują tylko ściśle określone wartości.

Dla atomu wodoru $Z = 1$ najmniejsza orbita ($n = 1$) ma promień

$$r_1 \equiv a_0 = \hbar^2 \frac{4\pi\varepsilon_0}{\mu e^2}. \quad (38.11)$$

który, nieprzypadkowo, nazywamy promieniem Bohra (patrz (16.77)).

Na orbicie o najmniejszym promieniu ($n = 1$) elektron ma najmniejszą energię równą

$$E_1 = -\frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}, \quad (38.12)$$

co oczywiście odpowiada energii jonizacji (16.80). A zatem mamy

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2 Z^2}, \quad \text{oraz} \quad (38.13)$$

Występujące tu wielkości przedyskutowaliśmy już w rozdz. 16.

38.2 Funkcje radialne

38.2.1 Ogólne sformułowanie

W rozdziale 16 wyznaczyliśmy (przynajmniej formalnie) radialne funkcje falowe dla atomu wodoropodobnego. Mają one postać (16.66), to jest

$$u_{kl}(\rho) = \exp\left(\frac{-\rho}{k+l}\right) \rho^{l+1} \sum_{q=0}^{k-1} C_q \rho^q, \quad (38.14)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia spełniają regułę rekurencyjną (16.67)

$$C_q = \frac{-2}{k+l} \frac{k-q}{q(q+2l+1)} C_{q-1}, \quad q \geq 1. \quad (38.15)$$

Jasne jest, że dla numeru $q = k$, współczynnik C_k oraz wszystkie następne stają się równe zeru. Stąd w (38.14) górną granicą sumy jest $k-1$, więc szereg zredukował się do wielomianu. Przypomnijmy także, że stała C_0 jest określona za pomocą warunku normowania. Współczynniki C_q wyznaczamy z relacji rekurencyjnej. Dla $q = 1$ mamy

$$C_1 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-1}{2l+2} C_0. \quad (38.16)$$

Następnie z (38.15) i z powyższego dostajemy

$$C_2 = \frac{-2}{k+l} \frac{k-2}{2(2l+3)} C_1 = \left(\frac{-2}{k+l}\right)^2 \frac{(k-1)(k-2)}{1 \cdot 2(2l+2)(2l+3)} C_0. \quad (38.17)$$

Postępując tak dalej uzyskujemy

$$\begin{aligned} C_3 &= \frac{-2}{k+l} \frac{k-3}{3(2l+4)} C_2 \\ &= \left(\frac{-2}{k+l} \right)^3 \frac{(k-1)(k-2)(k-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 (2l+2)(2l+3)(2l+4)} C_0. \end{aligned} \quad (38.18)$$

Ponieważ

$$(k-1)(k-2) \cdots \cdots (k-q) = \frac{(k-1)!}{[k-(q+1)]!}, \quad (38.19)$$

nietrudno więc jest kontynuować omawianą procedurę, która prowadzi do wniosku, że

$$C_q = (-1)^q \left(\frac{2}{k+l} \right)^q \frac{(k-1)!}{(k-1-q)!} \frac{(2l+1)!}{q! (2l+1+q)!} C_0, \quad (38.20)$$

co w oparciu o relację rekurencyjną (38.15) można prosto udowodnić przez indukcję matematyczną względem numeru q . Zwróćmy uwagę, że lewa strona w (38.19) ewidentnie zeruje się dla $q = k$. Prawa strona ma wtedy w mianowniku czynnik $(-1)!$, który dąży do $+\infty$. A zatem prawa strona (38.20) także zeruje się dla $q = k$. Dlatego też możemy stwierdzić, że $C_{q=k} = 0$, co w świetle poczynionych uwag widać z (38.15). Otrzymane wyrażenie na współczynniki C_q możemy podstawić do wzoru (38.14). Wracając jednocześnie do zmiennej r , (patrz (16.78)) podstawiamy $\rho = Zr/a_0$ i otrzymujemy

$$\begin{aligned} u_{kl}(r) &= C_0 \exp \left(\frac{-Zr}{(k+l)a_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+1} \\ &\times \sum_{q=0}^{k-1} \frac{(-1)^q (k-1)! (2l+1)!}{(k-1-q)! (2l+1+q)! q!} \left(\frac{2Zr}{(k+l)a_0} \right)^q, \end{aligned} \quad (38.21)$$

Pełna funkcja radialna wynika z powyższego, przy czym zgodnie z (16.70) sumę $k+l$ zastępujemy główną liczbą kwantową $n = k+l$. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= \frac{1}{r} u_{nl}(r) \\ &= C_0 \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^q \\ &\times \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}. \end{aligned} \quad (38.22)$$

Postać tej funkcji falowej jest analogiczna do (16.85). Pamiętać warto, że możemy manipulować stałymi czynnikami. Prowadzi to, co najwyżej, do przedefiniowania stałej C_0 , którą i tak musimy wyznaczyć poprzez normalizację.

38.2.2 Funkcje radialne i wielomiany Laguerre'a

Zmienimy definicję funkcji radialnej (38.22). Zmiany stałych mnożników sprowadzają się do zmiany stałej normalizacyjnej, którą oznaczymy jako A_{nl} . W rezultacie otrzymujemy

skomplikowane wyrażenie postaci (wolno pomnożyć i podzielić przez ten sam czynnik)

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) &= A_{nl} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \left(\frac{Zr}{na_0}\right)^l \\
 &\times \frac{(n-l-1)! (2l+1)!}{[(n-l-1)+(2l+1)]!} \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^q \\
 &\times \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}. \tag{38.23}
 \end{aligned}$$

Wszystkie czynniki stojące przed sumą (włącznie z silniami) i niezależne od zmiennej radialnej r zbieramy znów w nową, jedną stałą normalizacyjną (zależną od liczb kwantowych n i l). W ten sposób radialną funkcję zapisujemy jako

$$\begin{aligned}
 R_{nl}(r) &= A_{nl} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \left(\frac{Zr}{na_0}\right)^l \\
 &\times \sum_{q=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^q}{q!} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^q \frac{[(n-l-1)+(2l+1)]!}{(n-l-1-q)! (2l+1+q)!}. \tag{38.24}
 \end{aligned}$$

W drugiej linii powyższego wyrażenia mamy wielomian stopnia $(n-l-1)$. Szukając w encyklopedii matematycznej znajdujemy tzw. stowarzyszone wielomiany Laguerre'a, zdefiniowane wzorem

$$L_p^{(s)}(x) = \sum_{q=0}^p \frac{(-1)^q}{q!} x^q \frac{(p+s)!}{(p-q)! (s+q)!}. \tag{38.25}$$

A więc $L_p^{(s)}(x)$ jest wielomianem stopnia p . Porównując nasz wielomian w (38.24) z wielomianami Laguerre'a, widzimy, że przyjmując $p = (n-l-1)$ oraz $s = (2l+1)$, możemy radialną funkcję falową zapisać za pomocą wielomianów Laguerre'a

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \tag{38.26}$$

gdzie czynnik 2^{-l} ponownie włączono do stałej normalizacyjnej. Wielomiany Laguerre'a są bardzo dobrze znane, ich rozliczne własności są stablicowane, łatwo jest więc się nimi posługiwać (patrz także *Dodatki matematyczne*).

Uzyskane wyrażenie (38.26) dokładnie odtwarza funkcję (16.87) uzyskaną uprzednio. W rozdziale 16 przeprowadzono normowanie, a także podano jawną postać kilku pierwszych funkcji radialnych dla atomu wodoropodobnego.

38.3 Pęd radialny w atomie wodoropodobnym

38.3.1 Uwagi wstępne

Atom wodoropodobny jest to układ dwóch ciał – elektronu i jądra atomowego, które są związane oddziaływaniem coulombowskim

$$v(r) = -\frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (38.27)$$

gdzie r jest względną odlegością pomiędzy cząstkami, mierzoną w układzie środka masy. Hamiltonian ruchu względnego (wynikający z (15.43)) ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}. \quad (38.28)$$

Lemat 38.1 *Dla operatorów różniczkowania względem zmiennej radialnej zachodzi następująca relacja*

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \left(-i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 \quad (38.29)$$

Dowód. Niech $f(r)$ będzie dowolną funkcją zmiennej radialnej. Z jednej strony mamy

$$\begin{aligned} -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) &= -\frac{1}{r^2} \left(2r \frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} \right) \\ &= -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (38.30)$$

Zaś z drugiej strony otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left(-i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 f(r) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r f(r) \right) \\ &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(f + r \frac{\partial f}{\partial r} \right) = -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2}, \end{aligned} \quad (38.31)$$

co, na mocy dowolności funkcji $f(r)$, kończy dowód. ■

38.3.2 Pęd radialny

Wprowadzany teraz operator pędu radialnego

$$p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, \quad (38.32)$$

za pomocą którego hamiltonian (38.28) możemy zapisać w postaci

$$\hat{H} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r}, \quad (38.33)$$

gdzie oczywiście wykorzystaliśmy lemat (38.29). Aby przekonać się, czy p_r możemy rzeczywiście nazwać operatorem pędu radialnego, zbadamy odpowiednie relacje komutacyjne.

Lemat 38.2 Niech $f(r)$ będzie dowolną funkcją odległości r (która, w reprezentacji położeniowej ma także sens operatorowy). Zachodzi następująca relacja komutacyjna

$$[p_r, f(r)] = -i\hbar \frac{\partial f(r)}{\partial r}. \quad (38.34)$$

Dowód. Niech $g(r)$ będzie (inną) dowolną funkcją r . Wówczas

$$\begin{aligned} [p_r, f(r)] g(r) &= \left[-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r, f(r) \right] g(r) \\ &= -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r f(r) g(r) + i\hbar f(r) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r g(r) \\ &= -\frac{i\hbar}{r} \left(f g + r \frac{\partial f}{\partial r} g(r) + r f(r) \frac{\partial g}{\partial r} \right) + \frac{i\hbar}{r} f(r) \left(g + r \frac{\partial g}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (38.35)$$

Składniki pierwszy i czwarty oraz trzeci i piąty znoszą się parami. A zatem

$$[p_r, f(r)] g(r) = -i\hbar \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) g(r) \quad (38.36)$$

i z dowolności funkcji $g(r)$ wynika teza. ■

Z wykazanej relacji (38.34) natychmiast wynika, że

$$[p_r, r] = -i\hbar, \quad (38.37)$$

więc pęd i zmienna radialna spełniają kanoniczną relację komutacyjną, a zatem ich interpretacja fizyczna jest poprawna.

38.3.3 Równania ruchu dla wielkości radialnych

Rozważymy podstawowe równania ruchu dla obserwabli r i p_r . Pokażemy, że (dla atomu wodoropodobnego)

$$\dot{r} = \frac{d}{dt} r = \frac{p_r}{\mu}, \quad (38.38a)$$

$$\dot{p}_r = \frac{d}{dt} p_r = \frac{\vec{L}^2}{\mu r^3} - \frac{\beta}{r^2}. \quad (38.38b)$$

Istotnie, z równań Heisenberga dla operatora r otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{i\hbar} [r, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left[r, \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r} \right]. \quad (38.39)$$

Całkowy moment pędu zależy tylko od zmiennych kątowych, więc widzimy, że r komutuje z dwoma ostatnimi składnikami. Wyliczenie pozostałego komutatora jest proste, korzystając z (38.37) otrzymujemy

$$\dot{r} = \frac{1}{2\mu i\hbar} [r, p_r^2] = \frac{1}{2\mu i\hbar} \cdot 2i\hbar p_r = \frac{p_r}{\mu}, \quad (38.40)$$

a więc (38.38a) jest udowodnione. Analogicznie dowodzimy wzoru (38.38b)

$$\begin{aligned}\dot{p}_r &= \frac{1}{i\hbar} [p_r, \hat{H}] = \frac{1}{i\hbar} \left[p_r, \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{\beta}{r} \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[p_r, \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} \right] - \frac{1}{i\hbar} \left[p_r, \frac{\beta}{r} \right].\end{aligned}\quad (38.41)$$

Operatory \vec{L}^2 i p_r komutują, bo zależą od różnych zmiennych (kątowych i radialnych), zatem

$$\begin{aligned}\dot{p}_r &= \frac{\vec{L}^2}{2\mu i\hbar} \left[p_r, \frac{1}{r^2} \right] - \frac{\beta}{i\hbar} \left[p_r, \frac{1}{r} \right] \\ &= \frac{\vec{L}^2}{2\mu i\hbar} \left(-i\hbar \frac{(-2)}{r^3} \right) - \frac{\beta}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{(-1)}{r^2} \right) = \frac{\vec{L}^2}{\mu r^3} - \frac{\beta}{r^2},\end{aligned}\quad (38.42)$$

co było do wykazania. Relacje dotyczące pochodnych czasowych operatorów radialnych okażą się być pozyteczne w dalszych zastosowaniach.

38.4 Obliczanie średnich $\langle r^k \rangle_{nl}$

38.4.1 Wprowadzenie

W wielu konkretnych zastosowaniach potrzebne są wartości oczekiwane potęg odległości pomiędzy jądrem atomu wodoropodobnego a elektronem, tj. wielkości $\langle r^k \rangle$, gdzie k jest liczbą całkowitą. Interesują nas średnie, gdy atom znajduje się stanie własnym energii opisywanym liczbami kwantowymi n, l, m . Będziemy więc badać wielkości zdefiniowane jako

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^k | \psi_{nlm} \rangle, \quad (38.43)$$

przy czym $|\psi_{nlm}\rangle$ ma w reprezentacji położeniowej postać już dobrze znaną, tzn.,

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (38.44)$$

Niezależność wartości oczekiwanej (38.43) od magnetycznej liczby kwantowej m wynika z ortonormalności harmonik sferycznych, która także redukuje całkę trójwymiarową do jednowymiarowej całki radialnej

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^{k+2} R_{nl}^2(r). \quad (38.45)$$

Podstawiając funkcje radialne $R_{nl}(r)$ według (16.94) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\langle r^k \rangle_{nl} &= \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \\ &\times \int_0^\infty dr r^{k+2} \left(\frac{2Z}{na_0} r \right)^{2l} \exp \left(-\frac{2Z}{na_0} r \right) \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)} \left(2Zr/na_0 \right) \right]^2.\end{aligned}\quad (38.46)$$

Dokonujemy zamiany zmiennej całkowania

$$\frac{2Z}{na_0} r = x, \quad \text{lub} \quad r = \frac{na_0}{2Z} x, \quad (38.47)$$

i przekształcamy całkę do postaci

$$\begin{aligned} \langle r^k \rangle_{nl} &= \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \int_0^\infty \left(\frac{na_0}{2Z} \right) dx \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{k+2} x^{k+2} x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^k \int_0^\infty dx x^{2l+2+k} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2. \end{aligned} \quad (38.48)$$

Warto zwrócić uwagę, że pozostała całka jest bezwymiarowa. Właściwy wymiar obliczanej średniej zapewnia współczynnik przed całką.

Ogólne obliczenia takich całek są niestety dosyć złożone. Pewne szczególne przypadki są stosunkowo proste, są to $k = 0, 1$, oraz $k = -1, -2$. Niezbędne do obliczeń całki są podane w *Dodatkach matematycznych*. Znajdowanie całek typu (38.48) dla innych k staje się bardzo kłopotliwe, nie będziemy więc tego rozważać. Innym, i to bardzo wygodnym wyjściem jest znalezienie odpowiedniej relacji rekurencyjnej, co omówimy nieco dalej. Wyprowadzimy tzw. wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich $\langle r_{nl}^k \rangle$, a następnie zastosujemy go w kilku innych pozytecznych przypadkach.

38.4.2 Kilka przypadków szczególnych

Przypadek $\langle r^0 \rangle_{nl}$

Oczywiście całka $\langle r^0 \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | 1 | \psi_{nlm} \rangle$ jest po prostu całką normalizacyjną funkcji falowych. Jej wynik jest trywialny

$$\langle r^0 \rangle_{nl} = 1, \quad (38.49)$$

co zresztą jest oczywiste, jeżeli uzmysłowimy sobie, że wartość oczekiwana stałej (równie $r^0 = 1$) musi być równa tej samej stałej.

Przypadek $\langle r \rangle_{nl}$

Kolejna średnia $\langle r \rangle_{nl}$ odpowiada $k = 1$. Wobec tego pod całką w (38.48) argument x występuje w potędze $2l + 3$. Odpowiednią całkę znajdujemy w (E.30b), więc z (38.48) dostajemy

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right) \int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right) 2[3n^2 - l(l+1)] \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} \\ &= \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]. \end{aligned} \quad (38.50)$$

Rezultat ten warto zestawić z promieniem $r_n = n^2 a_0 / Z$, obliczonym w ramach modelu Bohra (por. (38.13)). Niestety, w przeciwnieństwie do kwantowania energii nie występuje tu zgodność. Pewnym wytłumaczeniem może być to, że tutaj (a więc w kontekście mechaniki kwantowej) nie mówimy o promieniu orbity (pojęcie trajektorii nie ma sensu) lecz tylko o średniej odległości elektronu od jądra.

Przypadek $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$

Następna średnia, którą zbadamy odpowiada $k = -1$. Pod całką (38.48) występuje więc x^{2l+1} , co odpowiada tzw. całce ortogonalizacyjnej (E.15) dla wielomianów Laguerre'a. Wobec tego dostajemy

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-1} \int_0^\infty dx x^{2l+1} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!} = \frac{Z}{a_0 n^2} \end{aligned} \quad (38.51)$$

Zauważmy, że ze wzorów (38.50) i (38.51) jasno wynika, że $\langle r^{-1} \rangle_{nl} \neq \langle r \rangle_{nl}^{-1}$.

Przypadek $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$

Ostatni, względnie prosty przypadek odpowiada $k = -2$. W całce (38.48) występuje czynnik x^{2l} . Na podstawie wyrażenia (E.38) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^{-2} \int_0^\infty dx x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 \\ &= \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^2 \frac{(n+l)!}{(2l+1)(n-l-1)!} \\ &= \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)} \end{aligned} \quad (38.52)$$

38.5 Wzór rekurencyjny Kramersa dla średnich $\langle r^k \rangle_{nl}$

Obliczanie całek typu (38.48) (za wyjątkiem kilku szczególnych przypadków) jest na ogół żmudne i kłopotliwe. Aby ominąć te trudności wyprowadzimy tzw. wzór rekurencyjny Kramersa, który wiąże trzy kolejne wartości oczekiwane $\langle r^k \rangle_{nl}$.

Formuła ta ma następującą postać

$$0 = \frac{(k+1)}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{a_0^2}{Z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \quad (38.53)$$

Poniższe rozważania będą poświęcone udowodnieniu tej relacji, a także zastosowaniu jej w kilku ważnych przypadkach.

W dowodzie (38.53) wykorzystamy kwantowo-mechaniczną wersję uogólnionego twierdzenia o wiriale (patrz rozdział 27).

38.5.1 Zastosowanie twierdzenia o wiriale

Przystępujemy do wyprowadzenia relacji rekurencyjnej (38.53). Wszelkie występujące tu średnie obliczamy w stanach własnych hamiltonianu atomu wodoropodobnego. Możemy więc skorzystać z tzw. uogólnionego twierdzenia o wiriale (27.27), które orzeka, że wartość oczekiwana pochodnej czasowej dowolnej obserwabli obliczana w stanie własnym hamiltonianu jest równa zeru. A zatem, w szczególności, dla atomu wodoropodobnego możemy napisać

$$\left\langle \frac{d}{dt} (p_r r^{k+1}) \right\rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | \frac{d}{dt} (p_r r^{k+1}) | \psi_{nlm} \rangle = 0. \quad (38.54)$$

Operator ujęty zwykłymi nawiasami może wydawać się nieco dziwaczny (trudno powiedzieć, jaki jest jego sens fizyczny), ma jednak sens matematyczny. Analizowana równość okaże się pozytyczna.

Powyzsze stwierdzenie jest naszym punktem wyjścia, który teraz musimy odpowiednio przekształcić. Obliczmy pochodną czasową występującą po lewej stronie, pamiętając, że \dot{r} jest proporcjonalne do p_r , więc nie komutuje z r . Zgodnie z regułami różniczkowania, z (38.54) otrzymujemy

$$0 = \langle \dot{p}_r r^{k+1} \rangle_{nl} + \sum_{a=0}^k \langle p_r r^a \dot{r} r^{k-a} \rangle_{nl}. \quad (38.55)$$

Stosujemy teraz pochodne (38.38)

$$0 = \frac{1}{\mu} \langle \vec{L}^2 r^{k-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^k \langle p_r r^a p_r r^{k-a} \rangle_{nl}. \quad (38.56)$$

Stany $|\psi_{nlm}\rangle$ w których obliczamy występujące tu średnie są stanami własnymi nie tylko hamiltonianu \hat{H} , ale także momentu pędu \vec{L}^2 i L_3 . Wobec tego

$$0 = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{\mu} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^s \langle p_r r^a p_r r^{k-a} \rangle_{nl}, \quad (38.57)$$

co po troszce przypomina (38.53). Trzeba dokonać "kosmetyki" współczynników i przedmiotem umiejętnie przekształcić ostatni składnik.

38.5.2 Wykorzystanie równań ruchu dla wielkości radialnych

Z relacji komutacyjnej (38.34) mamy $[p_r, r^a] = -i\hbar a r^{a-1}$, co oczywiście prowadzi do związku

$$p_r r^a + i\hbar a r^{a-1} = r^a p_r. \quad (38.58)$$

Stosując powyższą relację, przekształcamy ostatni człon w (38.57) do postaci

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_k &= \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^k \langle p_r r^a p_r r^{k-a} \rangle_{nl} = \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^k \langle p_r (p_r r^a + i\hbar a r^{a-1}) r^{k-a} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^k (\langle p_r^2 r^k \rangle_{nl} + i\hbar a \langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl}). \end{aligned} \quad (38.59)$$

Pierwszy człon nie zależy od indeksu sumowania. Występuje w każdym składniku, a więc pojawia się $(s + 1)$ -krotnie. W drugim członie sumowania podlega jedynie czynnik a . W rezultacie mamy

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_k &= \frac{k+1}{\mu} \langle p_r^2 r^k \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl} \sum_{a=0}^k a \\ &= \frac{(k+1)}{\mu} \langle p_r^2 r^k \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{2\mu} k(k+1) \langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl},\end{aligned}\quad (38.60)$$

bowiem suma w pierwszej linii jest dobrze znana. Pozostały nam więc do obliczenia dwie wartości oczekiwane.

38.5.3 Pomocnicze wartości oczekiwane

Wartość oczekiwana $\langle p_r^2 r^s \rangle_{nl}$ obliczymy eliminując p_r^2 za pomocą hamiltonianu (38.33), tj. mamy

$$p_r^2 = 2\mu \left[\hat{H} - \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right]. \quad (38.61)$$

Wobec tego

$$\begin{aligned}\langle p_r^2 r^k \rangle_{nl} &= 2\mu \left\langle \left[\hat{H} - \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} + \frac{\beta}{r} \right] r^k \right\rangle_{nl} \\ &= 2\mu \langle \hat{H} r^k \rangle_{nl} - \langle \vec{L}^2 r^{k-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &= 2\mu E_n \langle r^k \rangle_{nl} - \hbar^2 l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl},\end{aligned}\quad (38.62)$$

bowiem stany $|\psi_{nlm}\rangle$ są stanami własnymi hamiltonianu i całkowitego momentu pędu. Jedna z potrzebnych nam w (38.60) wartości oczekiwanych jest więc gotowa.

Drugą wartość średnią w (38.60), jest $\langle p_r r^{s-1} \rangle_{nl}$, którą obliczamy ponownie odwołując się do twierdzenia o wiriale, z którego wynika, że

$$\left\langle \frac{d}{dt} r^k \right\rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | \frac{d}{dt} r^k | \psi_{nlm} \rangle = 0. \quad (38.63)$$

Obliczamy teraz lewą stronę posługując się tym samym co poprzednio sposobem. Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned}0 &= \sum_{a=0}^{k-1} \langle r^a \dot{r} r^{k-a-1} \rangle_{nl} = \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^{k-1} \langle r^a p_r r^{k-a-1} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^{k-1} \langle (p_r r^a + i\hbar a r^{a-1}) r^{k-a-1} \rangle_{nl} \\ &= \frac{1}{\mu} \sum_{a=0}^{k-1} (\langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl} + i\hbar a \langle r^{k-2} \rangle_{nl}) = \frac{k}{\mu} \langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar}{\mu} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} \sum_{a=0}^{k-1} a \\ &= \frac{k}{\mu} \langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{i\hbar k(k-1)}{2\mu} \langle r^{k-2} \rangle_{nl}.\end{aligned}\quad (38.64)$$

Stąd oczywiście wynika, że

$$\langle p_r r^{k-1} \rangle_{nl} = - \frac{i\hbar}{2} (k-1) \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \quad (38.65)$$

Druga z wartości oczekiwanych obecnych w (38.60) jest więc także obliczona.

38.5.4 Ostatni etap obliczeń

Mamy już wszystkie niezbędne elementy formuły (38.57). Najpierw uporządkujemy ostatni człon dany w (38.60), do którego podstawiamy wyrażenia (38.62) i (38.65). Otrzymujemy więc

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_k &= \frac{(k+1)}{\mu} \left[2\mu E_n \langle r^k \rangle_{nl} - \hbar^2 l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle_{nl} + 2\mu\beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \right] \\ &\quad + \frac{i\hbar}{2\mu} k(k+1) \frac{(-i\hbar)}{2} (k-1) \langle r^{k-2} \rangle_{nl} \\ &= 2(k+1) E_n \langle r^k \rangle_{nl} + 2\beta(k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} (k+1) \left[l(l+1) - \frac{k(k-1)}{4} \right] \langle r^{k-2} \rangle_{nl} \end{aligned} \quad (38.66)$$

Wyrażenie to podstawiamy teraz zamiast ostatniego członu w (38.57) i mamy

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\hbar^2}{\mu} l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle_{nl} - \beta \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + 2(k+1) E_n \langle r^k \rangle_{nl} + 2\beta(k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} (k+1) \left[l(l+1) - \frac{k(k-1)}{4} \right] \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \end{aligned} \quad (38.67)$$

Zbieramy wyrazy zawierające te same wartości oczekiwane

$$\begin{aligned} 0 &= 2(k+1) E_n \langle r^k \rangle_{nl} + \beta(2k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} \left[l(l+1)(k+1) - l(l+1) - \frac{k(k^2-1)}{4} \right]. \end{aligned} \quad (38.68)$$

Dalej porządkując otrzymujemy

$$\begin{aligned} 0 &= 2(k+1) E_n \langle r^k \rangle_{nl} + \beta(2k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{\mu} k \langle r^{k-2} \rangle_{nl} \left[l(l+1) - \frac{k^2-1}{4} \right]. \end{aligned} \quad (38.69)$$

I wreszcie zmieniamy znaki (co jest wygodne) dostając w końcu

$$\begin{aligned} 0 &= -2 E_n (k+1) \langle r^k \rangle_{nl} - \beta(2k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{k}{4} \left[(2l+1)^2 - k^2 \right] \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \end{aligned} \quad (38.70)$$

Formuła ta to już prawie to co chcieliśmy uzyskać. Różni się ona od wzoru (38.53) jedynie kształtem współczynników. Energie stanów własnych atomu wodoropodobnego to (patrz (16.72) i (16.80), tj.

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{\mu\beta^2}{2\hbar^2}. \quad (38.71)$$

Podstawiamy to wyrażenie do (38.70) i mnożymy stronami przez $\hbar^2/\mu\beta^2$. W rezultacie dostajemy

$$0 = \frac{(k+1)}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - \frac{\hbar^2}{\mu\beta} (2k+1) \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{\hbar^4}{\mu^2\beta^2} \cdot \frac{k}{4} \left[(2l+1)^2 - k^2 \right] \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \quad (38.72)$$

Przypominamy teraz, że promień Bohra (patrz 16.77) to $a_0/Z = \hbar^2/\mu\beta$. Wobec tego, otrzymujemy

$$0 = \frac{(k+1)}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_0}{Z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} \frac{a_0^2}{Z^2} \left[(2l+1)^2 - k^2 \right] \langle r^{k-2} \rangle_{nl}. \quad (38.73)$$

Jest to dokładnie związek rekurencyjny Kramersa (38.53), który jest więc udowodniony. Poniżej podamy pewne jego zastosowania.

38.5.5 Zastosowania relacji rekurencyjnej Kramersa

W powyższych rozważaniach badaliśmy wartości oczekiwane postaci $\langle r^k \rangle_{nl}$ (dla atomu wodoropodobnego). Dla $k = -2, -1, 0, 1$ obliczaliśmy odpowiednie całki. Rezultaty są podane we wzorach (38.52), (38.51), (38.49) oraz (38.50). Dla innych wartości wykładnika k całki są "nieprzyjemne". Warto wtedy wykorzystać relację rekurencyjną Kramersa (38.73).

I tak na przykład, dla $k = 2$, z (38.73) dostajemy

$$0 = \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \left(\frac{a_0}{Z} \right) \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 \left[(2l+1)^2 - 4 \right] \langle r^0 \rangle_{nl}. \quad (38.74)$$

Stąd zaś oczywiście wynika, że

$$\langle r^2 \rangle_{nl} = \frac{n^2}{3} \left[5 \left(\frac{a_0}{Z} \right) \langle r \rangle_{nl} - \frac{1}{2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 (4l^2 + 4l - 3) \langle r^0 \rangle_{nl} \right] \quad (38.75)$$

Podstawiając wartości oczekiwane (38.49) i (38.50) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{nl} &= \frac{n^2}{3} \left[\frac{5a_0^2}{2Z^2} (3n^2 - l^2 - l) - \frac{a_0^2}{2Z^2} (4l^2 + 4l - 3) \right] \\ &= n^2 \frac{a_0^2}{2Z^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1]. \end{aligned} \quad (38.76)$$

W analogiczny sposób, kładąc w (38.73) $k = -1$ (po elementarnych przekształceniach) otrzymujemy

$$0 = \left(\frac{a_0}{Z} \right) \langle r^{-2} \rangle_{nl} - \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 l(l+1) \langle r^{-3} \rangle_{nl}. \quad (38.77)$$

Proste wyliczenia prowadzą do wniosku, że

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0} \right) \frac{\langle r^{-2} \rangle_{nl}}{l(l+1)}. \quad (38.78)$$

Na mocy (38.52), kończymy obliczenia dostając

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2})(l+1)}, \quad (38.79)$$

z czego skorzystamy przy innych zastosowaniach.

* * * * *

Rozdział 39

Oddziaływanie z polem elektromagnetycznym

39.1 Przypomnienie fizyki klasycznej

39.1.1 Równania Lagrange'a

Równania Lagrange'a drugiego rodzaju są postaci

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = Q_i, \quad (39.1)$$

gdzie T jest energią kinetyczną rozważanego układu fizycznego, (q_i, \dot{q}_i) są uogólnionymi współrzędnymi i prędkościami, zaś Q_i – siły uogólnione. Jeżeli siły są zachowawcze, to wówczas można je wyrazić za pomocą energii potencjalnej, która zależy jedynie od współrzędnych uogólnionych $\{q_i\}$. Wówczas $Q_i = -\partial V / \partial q_i$. Wstawiając siły tego typu do równań Lagrange'a (39.1), otrzymujemy równania ruchu

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (T - V) \right) - \frac{\partial}{\partial q_i} (T - V) = 0, \quad (39.2)$$

Możemy wtedy wprowadzić Lagrangian zdefiniowany jako różnica $\mathcal{L} = T - V$. Jednakże, w ogólnym przypadku, tylko niektóre siły można przedstawić za pomocą energii potencjalnej $V(q_i)$, podczas gdy inne będą wymagać uogólnionych wyrażeń typu (39.1).

Czasami mamy do czynienia z pewnego rodzaju przypadkiem pośrednim, który zachodzi wtedy gdy, siły uogólnione można wyrazić za pomocą tzw. potencjału uogólnionego U , który może być funkcją nie tylko współrzędnych $\{q_i\}$, ale także prędkości $\{\dot{q}_i\}$

$$Q_j = - \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_i} \right). \quad (39.3)$$

Jeśli takie wyrażenie dla sił wstawimy do równań (39.1), to przyjmą one następujący kształt

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (T - U) \right) - \frac{\partial}{\partial q_i} (T - U) = 0. \quad (39.4)$$

W takim przypadku Lagrangian to $\mathcal{L} = T - U$. Jest to uogólnienie poprzedniej sytuacji, bowiem U zawiera nie tylko przyczynek typu potencjalnego, ale także zależy od prędkości cząstek tworzących układ fizyczny (drugi człon w (39.3)). Pokażemy teraz, że układ cząstek naładowanych oddziałujących z zewnętrznym polem elektromagnetycznym można opisać właśnie za pomocą potencjału uogólnionego U . Dzięki temu będziemy potem mogli skonstruować formalizm kanoniczny (hamiltonowski) przydatny do zastosowania w mechanice kwantowej.

39.1.2 Potencjał uogólniony U_e dla cząstki w polu

Ponieważ będziemy stosować nasze rezultaty w nierelatywistycznej mechanice kwantowej, więc i na gruncie fizyki klasycznej pozostaniemy w granicach nierelatywistycznych. Aby utrzymać maksymalną prostotę rozważań, będziemy mówić o pojedynczej cząstce o masie m i ładunku q poruszającej się w polu elektromagnetycznym opisany wektorami elektrycznym $\vec{E}(\vec{r}, t)$ i magnetycznym $\vec{B}(\vec{r}, t)$. W naszym zapisie pominiemy argumenty pól (są one, jak się wydaje, zawsze oczywiste), bowiem cząstka "czuje" pola w punkcie, w którym się w danej chwili znajduje. Rozważane pola są czysto klasyczne (są to zadane z zewnątrz, wektorowe funkcje położenia i czasu). Energię pola możemy uważać za ustaloną, a więc zawsze możemy ją pominać, bo jako stała nie wnosi wkładu do równań ruchu.

Pola i potencjały

Wielkościami fizycznymi charakteryzującymi pole elektromagnetyczne są natężenie $\vec{E}(\vec{r}, t)$ pola elektrycznego i wektor indukcji $\vec{B}(\vec{r}, t)$ pola magnetycznego. Z elektrodynamiki klasycznej wiemy, że wygodnie jest wyrazić pola za pomocą potencjałów wektorowego $\vec{A}(\vec{r}, t)$ i skalarnego $\phi(\vec{r}, t)$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \text{rot } \vec{A}(\vec{r}, t), \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (39.5)$$

Potencjały są określone z dokładnością do tzw. transformacji cechowania

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \nabla\chi(\vec{r}, t) \quad (39.6a)$$

$$\phi(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t) \quad (39.6b)$$

gdzie $\chi(\vec{r}, t)$ jest dowolną funkcją położenia i czasu. Można pokazać, że równania elektrodynamiki (równania Maxwella) są niezmienne ze względu na wybór cechowania. Dlatego też pola $\vec{E}(\vec{r}, t)$ i $\vec{B}(\vec{r}, t)$ są takie same przy dowolnym cechowaniu. Wybór konkretnego cechowania wynika z wygody rachunkowej i nie ma wpływu na przewidywania fizyczne.

Lagrangian cząstki w polu

Za pomocą potencjałów zapiszemy siłę Lorentza, z którą pola oddziaływują na cząstkę naładowaną

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = q \left(-\nabla\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \times \text{rot } \vec{A} \right). \quad (39.7)$$

Posługując się elementarną analizą wektorową, ostatni człon zapiszemy w postaci

$$\begin{aligned} \vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) &= \vec{e}_i \epsilon_{ijk} v_j \epsilon_{klm} \nabla_l A_m = \vec{e}_i v_j (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \nabla_l A_m \\ &= \vec{e}_i v_j (\nabla_i A_j - \nabla_j A_i) = \vec{e}_i v_j \nabla_i A_j - (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{A} \end{aligned} \quad (39.8)$$

Co więcej, prędkość \vec{v} jest w formalizmie Lagrange'a niezależna od położenia cząstki, wobec tego

$$\vec{e}_i v_j \nabla_i A_j = \vec{e}_i \nabla_i (v_j A_j) = \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}). \quad (39.9)$$

Zauważmy dalej, że pełna pochodna czasowa potencjału wektorowego może być zapisana jako

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{A}. \quad (39.10)$$

Wykorzystując dwa ostatnie równania przekształcamy (39.8) i otrzymujemy

$$\vec{v} \times \text{rot } \vec{A} = \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{d\vec{A}}{dt} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (39.11)$$

To wyrażenie podstawiamy do siły Lorentza (39.7), która teraz wynosi

$$\vec{F} = q \left(-\nabla\phi + \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{d\vec{A}}{dt} \right). \quad (39.12)$$

Pola uważamy za zewnętrzne, a więc są one funkcjami jedynie położenia i czasu (a nie prędkości). Wobec tego

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial v_j} (\vec{A} \cdot \vec{v}) \right] = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial v_j} (A_k v_k) = \frac{d}{dt} (A_k \delta_{jk}) = \frac{dA_j}{dt}, \quad (39.13)$$

co pozwala dalej przekształcić ostatni składnik w (39.12). Dzięki temu mamy

$$\vec{F} = q \left[-\nabla(\phi - \vec{v} \cdot \vec{A}) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\vec{v} \cdot \vec{A}) \right) \right], \quad (39.14)$$

gdzie połączymy dwa członu z gradientami. Oczywiście potencjał skalarny jest także niezależny od prędkości, więc możemy napisać

$$\vec{F} = q \left[-\nabla(\phi - \vec{v} \cdot \vec{A}) + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\phi - \vec{v} \cdot \vec{A}) \right) \right]. \quad (39.15)$$

Porównując to równanie ze wzorem (39.3) stwierdzamy, że siła Lorentza działająca na cząstkę naładowaną w polu elektromagnetycznym daje się zapisać za pomocą potencjału uogólnionego U_e

$$\vec{F} = -\nabla U_e + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial U_e}{\partial \vec{v}} \right) \quad \text{gdzie} \quad U_e = q\phi - q\vec{v} \cdot \vec{A}, \quad (39.16)$$

Możemy więc napisać odpowiedni Lagrangian. Ma on postać

$$\mathcal{L}_e = T - U_e = \frac{m\vec{v}^2}{2} - q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A}, \quad (39.17)$$

i równania ruchu dla cząstki w polu wynikają natychmiast z równań (39.4).

39.1.3 Formalizm kanoniczny (hamiltonowski)

Jak wspominaliśmy, pole uznajemy za zewnętrzne, o ustalonej energii. Wobec tego jego energia może być nieuwzględniona w hamiltonianie, bowiem jako stała nie ma znaczenia w równaniach ruchu. Koncentrujemy się więc na hamiltonianie cząstki naładowanej. Pęd kanoniczny obliczamy na podstawie znanego nam już Lagrangianu (39.17). Zgodnie z regułami, otrzymujemy

$$\vec{p} = \frac{\partial \mathcal{L}_e}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + q\vec{A}. \quad (39.18)$$

Choć używamy oznaczenia \vec{p} , podkreślamy, że jest to pęd kanoniczny, podczas gdy pęd kinetyczny wyraża się standardowo $\vec{p}_{kin} = m\vec{v}$. Możemy teraz łatwo skonstruować hamiltonian cząstki w polu. Zgodnie z definicją mamy

$$H_e = \vec{p} \cdot \vec{v} - \mathcal{L}_e = \frac{m\vec{v}^2}{2} + q\phi \quad (39.19)$$

W formalizmie kanonicznym prędkość \vec{v} nie jest zmienną niezależną. Eliminujemy ją za pomocą pędu kanonicznego, i nasz hamiltonian przyjmuje postać

$$H_e = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi. \quad (39.20)$$

Hamiltonian ten nazwiemy *hamiltonianem minimalnego sprzężenia*. Opisuje on ruch cząstki o masie m i ładunku q w zewnętrznym polu elektromagnetycznym o potencjałe wektorowym $\vec{A}(\vec{r}, t)$ i skalarnym $\phi(\vec{r}, t)$.

39.1.4 Krótka uwaga o cechowaniu

Nie będziemy tu niczego wyprowadzać, omówimy w wielkim skrócie pewne ważne fakty dotyczące transformacji cechowania w fizyce klasycznej. Przewidywania fizyczne nie mogą zależeć od wyboru cechowania potencjałów. Transformacji cechowania potencjałów musi więc towarzyszyć zmiana (transformacja) zmiennych kanonicznych

$$\vec{r} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{r}' = \vec{r}, \quad \vec{p} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{p}' = \vec{p} + q\nabla\chi(\vec{r}, t) \quad (39.21)$$

gdzie q jest oczywiście ładunkiem cząstki. Wielkości fizyczne (mierzalne) $G(\vec{p}, \vec{r}, t)$ muszą mieć następującą własność

$$\begin{aligned} G(\vec{p}, \vec{r}, t) &\xrightarrow{\text{cechowanie}} G'(\vec{p}', \vec{r}', t) \quad [\text{podstawienia (39.21)}] \\ &= G'(\vec{p} + q\vec{\nabla}\chi, \vec{r}, t) \end{aligned} \quad (39.22)$$

i uzyskane w ten sposób wyrażenie musi mieć tę samą postać formalną jaką mieliśmy przed podstawieniem zmiennych primowanych. Dla przykładu rozważmy energię kinetyczną. Przed transformacją cechowania wyraża się ona standardowym wzorem

$$E_{kin} = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 \quad (39.23)$$

Dokonując transformacji cechowania otrzymujemy

$$E'_{kin} = \frac{1}{2\mu} (\vec{p}' - q\vec{A}')^2 \quad (39.24)$$

Następnie w powyższym wzorze podstawiamy relacje (39.21) i otrzymujemy

$$\begin{aligned} E'_{kin} &= \frac{1}{2\mu} (\vec{p} + q\vec{\nabla}\chi - q\vec{A}')^2 = \frac{1}{2\mu} [\vec{p} - q(\vec{A}' - \vec{\nabla}\chi)]^2 \\ &= \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 = E_{kin} \end{aligned} \quad (39.25)$$

A więc otrzymujemy wyjściową energię kinetyczną. Oznacza to, że energia kinetyczna jest wielkością fizyczną niezmienniczą względem cechowania. Postać hamiltonianu (39.19), ze względu na obecność składnika $q\phi$ nie jest niezmienniczą. Nie trudno jednak pokazać, że dokonując transformacji potencjałów i transformacji (39.21) równania ruchu cząstki nie ulegną zmianie, a więc rzeczywiście przewidywania fizyczne są niezależne od wyboru konkretnego cechowania potencjałów. Nie będziemy tu dalej dyskutować kwestii cechowania i niezmienniczości równań ruchu przy cechowaniu potencjałów (odsyłamy do podręczników mechaniki klasycznej i/ lub elektrodynamiki).

39.1.5 Hamiltonian cząstki klasycznej

Cząstka może poruszać się nie tylko pod wpływem oddziaływania zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Może też posiadać energię potencjalną $V(\vec{r})$ wynikającą z oddziaływań innego typu (tzw. wewnętrzna energia potencjalna układu fizycznego). Wówczas hamiltonian minimalnego sprzężenia uwzględnia $V(\vec{r})$ i ma postać

$$H = \frac{1}{2\mu} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi + V(\vec{r}), \quad (39.26)$$

dla cząstki o masie μ i ładunku q poruszającej się w zewnętrznych polach (39.5) opisanych potencjałami $\vec{A}(\vec{r}, t)$ oraz $\phi(\vec{r}, t)$. Energia potencjalna $V(\vec{r})$ jest niezależna od pól zewnętrznych. Warto także przypomnieć, że pęd \vec{p} występujący w hamiltonianie jest pędem kanonicznym, a nie kinetycznym.

Na zakończenie naszej, z konieczności skrótowej dyskusji poczynimy jeszcze pewne dodatkowe uwagi, które warto mieć w pamięci.

- Rozważaliśmy tu tylko jedną cząstkę, ale jak się wydaje, nietrudno jest uogólnić nasze wyprowadzenie na przypadek układu wielu cząstek.
- Przedstawiona teoria jest nierelatywistyczna.
- Hamiltonian nie zawiera energii pola elektromagnetycznego.
- Cechowanie potencjałów jest tu nieokreślone. Przy wyborze jakiegoś innego cechowania, hamiltonian (39.20) może przyjąć nieco inną postać.

39.2 Niezmienność ze względu na cechowanie

W rozdziale 17 wspominaliśmy jedynie o podstawowych kwestiach związanych z cechowaniem potencjałów. Zmiana potencjałów pola elektromagnetycznego

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \nabla \chi(\vec{r}, t), \quad (39.27a)$$

$$\phi(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \phi'(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t), \quad (39.27b)$$

nie zmienia pól \vec{E} i \vec{B} . Pola te są fizycznie obserwowlnymi wielkościami, a potencjały są wielkościami pomocniczymi, które można wybierać z pewną dozą dowolności. Wszelkie przewidywania fizyczne nie mogą więc zależeć od wyboru cechowania – wyboru takiej, czy innej postaci potencjałów.

39.2.1 Niezmienność równania Schrödingera

Równanie Schrödingera pełni zasadniczą rolę w mechanice kwantowej, bowiem określa ewolucję czasową stanu układu fizycznego. Powinno więc być niezmienne względem transformacji cechowania potencjałów. Celem poniższych rozważań jest omówienie sensu tego stwierdzenia i zbadanie warunków przy jakich ono zachodzi.

Rozważmy cząstkę bezspinową o masie μ i ładunku q znajdującej się w polu określonym przez potencjały wektorowy \vec{A} i skalarny ϕ . Dopuszczamy też, że cząstka znajduje się dodatkowo w pewnym polu "wewnętrzny" i ma w związku z tym energię potencjalną $V(\vec{r})$. Hamiltonian cząstki ma więc postać (17.5), to jest

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{A} - \frac{q}{\mu} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2 + q\phi + V(\vec{r}) \quad (39.28a)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{q^2}{2\mu} \vec{A}^2 + q\phi + V(\vec{r}). \quad (39.28b)$$

Niech $\psi \equiv \psi(\vec{r}, t)$ będzie funkcją falową cząstki. Nasze postępowanie będzie teraz następujące. Przede wszystkim dokonamy transformacji cechowania potencjałów zgodnie z wzorami (39.27). Następnie budujemy "nowy" hamiltonian, tzn. zawierający przecechowane potencjały \vec{A}' oraz ϕ' . Korzystając ze wzorów (39.27) i z hamiltonianu (39.28) mamy

teraz

$$\begin{aligned} H' &= \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + \frac{iq\hbar}{2\mu} \operatorname{div}(\vec{A} + \nabla\chi) - \frac{q}{\mu} (\vec{A} + \nabla\chi) \cdot \vec{p} \\ &\quad + \frac{q^2}{2\mu} (\vec{A} + \nabla\chi)^2 + q \left(\phi - \frac{\partial}{\partial t} \chi \right) + V(\vec{r}). \end{aligned} \quad (39.29)$$

Jawna postać hamiltonianu ulega zmianie, choć formalnie pozostaje niezmieniona, w tym sensie, że wyrażenia w nawiasach są nadal potencjałami pól elektromagnetycznych, ale już innymi – przecephowanymi. Zmieni się więc również jawnym kształtem równania Schrödingera. Przewidywania fizyczne (ewolucja funkcji falowej) powinny być jednak takie same, więc zmianie (transformacji) musi także ulec funkcja falowa. "Nowe" równanie Schrödingera, dla "nowej" funkcji falowej

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{r}, t) = H' \psi'(\vec{r}, t), \quad (39.30)$$

powinno sprowadzić się do równania wyjściowego (sprzed cechowania). Aby się o tym przekonać zapostulujemy "nową" funkcję falową w postaci

$$\psi(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{cechowanie}} \psi'(\vec{r}, t) = e^{i\alpha(\vec{r}, t)} \psi(\vec{r}, t), \quad (39.31)$$

gdzie $\alpha(\vec{r}, t)$ jest pewną funkcją położenia i ewentualnie czasu. Funkcję tę będziemy dalej określać. Zrobimy to na podstawie żądania niezmienniczości równania Schrödingera, żądania aby "nowe" (39.30) sprowadziło się do "starego" – bez primów. Aby tego dokonać, funkcję falową (39.31) wstawiamy do "nowego" równania (39.30), wykonujemy różniczkowanie po czasie i mnożymy obie strony przez $e^{-i\alpha}$. W rezultacie mamy

$$-\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha \right) \psi + i\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi \right) = e^{-i\alpha} H' e^{i\alpha} \psi. \quad (39.32)$$

Aby pójść dalej potrzebujemy wyrażenia $H' e^{i\alpha} \psi = H' \psi'$, gdzie H' jest przecephowanym hamiltonianem danym w równaniu (39.29). Przepiszmy więc hamiltonian (39.29) w postaci

$$\begin{aligned} H' &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{iq\hbar}{\mu} (\vec{A} + \nabla\chi) \cdot \nabla + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\operatorname{div} \vec{A} + \nabla^2 \chi) + \frac{q^2}{2\mu} (\vec{A} + \nabla\chi)^2 \\ &\quad + q \left(\phi - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) + V(\vec{r}). \end{aligned} \quad (39.33)$$

Łatwo widać, że działanie drugiej linii (39.33) na funkcję falową $\psi' = e^{i\alpha} \psi$ sprowadza się do mnożenia. Efektywne zmiany wprowadza jedynie pierwsza linia. Ponieważ chcemy obliczyć działanie nowego hamiltonianu na ψ' , więc koncentrujemy uwagę jedynie na członach w pierwszej linii (39.33). Obliczenia prowadzimy po kolej. Pierwszy człon (39.33) w działaniu na $e^{i\alpha} \psi$ daje więc nam co następuje.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 (e^{i\alpha} \psi) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla \cdot \left[i(\nabla \alpha) e^{i\alpha} \psi + e^{i\alpha} (\nabla \psi) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} e^{i\alpha} \left[(\nabla^2 \psi) + 2i(\nabla \alpha) \cdot (\nabla \psi) + i(\nabla^2 \alpha) \psi - (\nabla \alpha)^2 \psi \right]. \end{aligned} \quad (39.34)$$

Podobnie obliczamy działanie drugiego członu hamiltonianu (39.33) na funkcję falową $\psi' = e^{i\alpha}\psi$. W tym wypadku mamy

$$\begin{aligned} \frac{iq\hbar}{\mu} (\vec{A} + \nabla\chi) \cdot \nabla (e^{i\alpha}\psi) &= \frac{iq\hbar}{\mu} e^{i\alpha} (\vec{A} + \nabla\chi) \cdot [i(\nabla\alpha)\psi + \nabla\psi] \\ &= \frac{iq\hbar}{\mu} e^{i\alpha} [i\vec{A} \cdot (\nabla\alpha)\psi + \vec{A} \cdot (\nabla\psi) + i(\nabla\chi) \cdot (\nabla\alpha)\psi + (\nabla\chi) \cdot (\nabla\psi)]. \end{aligned} \quad (39.35)$$

Obliczone dwa człon (39.34), (39.35) oraz hamiltonian (39.33) wstawiamy teraz do równania Schrödingera (39.32). Człon wykładnicze znoszą się i otrzymujemy

$$\begin{aligned} -\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha \right) \psi + i\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi \right) &= \\ = -\frac{\hbar^2}{2\mu} &[(\nabla^2\psi) + 2i(\nabla\alpha) \cdot (\nabla\psi) + i(\nabla^2\alpha)\psi - (\nabla\alpha)^2\psi] \\ + \frac{iq\hbar}{\mu} &[i\vec{A} \cdot (\nabla\alpha)\psi + \vec{A} \cdot (\nabla\psi) + i(\nabla\chi) \cdot (\nabla\alpha)\psi + (\nabla\chi) \cdot (\nabla\psi)] \\ + \frac{iq\hbar}{2\mu} &[\operatorname{div}\vec{A} + \nabla^2\chi]\psi + \frac{q^2}{2\mu} [\vec{A}^2 + 2\vec{A} \cdot (\nabla\chi) + (\nabla\chi)^2]\psi \\ + q \left(\phi - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) \psi &+ V(\vec{r})\psi. \end{aligned} \quad (39.36)$$

Porządkujemy powyższe wyrażenie i przegrupowujemy pewne wyrazy

$$\begin{aligned} i\hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi \right) - \hbar \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha \right) \psi &= \\ = -\frac{\hbar^2}{2\mu} &[(\nabla^2\psi) + \frac{iq\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot (\nabla\psi) + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\operatorname{div}\vec{A})\psi \\ + \frac{q^2}{2\mu} &\vec{A}^2\psi + q\phi\psi + V(\vec{r})\psi \\ - \frac{\hbar^2}{2\mu} &[2i(\nabla\alpha) \cdot (\nabla\psi) + i(\nabla^2\alpha)\psi - (\nabla\alpha)^2\psi] \\ + \frac{iq\hbar}{\mu} &[i\vec{A} \cdot (\nabla\alpha)\psi + i(\nabla\chi) \cdot (\nabla\alpha)\psi + (\nabla\chi) \cdot (\nabla\psi)] \\ + \frac{iq\hbar}{2\mu} &[(\nabla^2\chi)\psi + \frac{q^2}{2\mu} [2\vec{A} \cdot \nabla\chi + (\nabla\chi)^2]\psi - q \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) \psi. \end{aligned} \quad (39.37)$$

Pierwszy człon po lewej stronie i druga linia odtwarzają równanie Schrödingera sprzed cechowania. Aby się w tym upewnić wystarczy porównać drugą linię z hamiltonianem (39.28b). Zapewnienie niezmienniczości polega więc na żądaniu, aby "nowe" równanie Schrödingera odtwarzająło "stare". Jest to możliwe, pod warunkiem, że drugi człon po lewej oraz trzy ostatnie linie znikać (będą równe zeru). Musimy więc w odpowiedni sposób dobrać nieznaną funkcję $\alpha(\vec{r}, t)$. Z porównania pochodnych czasowych (drugi składnik po lewej i ostatni po prawej) otrzymujemy pierwszy warunek dla poszukiwanej funkcji $\alpha(\vec{r}, t)$. Drugi warunek wynika z żądania, aby trzy ostatnie linie w (39.37) (za wyjątkiem

ostatniego członu) zerowały się. W ten sposób mamy pierwszy warunek w postaci

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha = \frac{q}{\hbar} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi. \quad (39.38)$$

Natomiast drugi warunek, po otwarciu nawiasów kwadratowych w trzech ostatnich liniach wzoru (39.37), jest następujący

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{i\hbar^2}{\mu} (\nabla \alpha) \cdot (\nabla \psi) - \frac{i\hbar^2}{2\mu} (\nabla^2 \alpha) \psi + \frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla \alpha)^2 \psi \\ & - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot (\nabla \alpha) \psi - \frac{q\hbar}{\mu} (\nabla \chi) \cdot (\nabla \alpha) \psi + \frac{iq\hbar}{\mu} (\nabla \chi) \cdot (\nabla \psi) \\ & + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\nabla^2 \chi) \psi + \frac{q^2}{\mu} \vec{A} \cdot (\nabla \chi) \psi + \frac{q^2}{2\mu} (\nabla \chi)^2 \psi. \end{aligned} \quad (39.39)$$

Porządkujemy powyższy warunek. Grupujemy człony zawierające $\nabla \psi$, a więc pierwszy i szósty, a także człony z potencjałem wektorowym czyli czwarty i ósmy. Dostajemy

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{i\hbar^2}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi \\ & - \frac{i\hbar^2}{2\mu} (\nabla^2 \alpha) \psi + \frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla \alpha)^2 \psi - \frac{q\hbar}{\mu} (\nabla \chi) \cdot (\nabla \alpha) \psi \\ & + \frac{iq\hbar}{2\mu} (\nabla^2 \chi) \psi + \frac{q^2}{2\mu} (\nabla \chi)^2 \psi. \end{aligned} \quad (39.40)$$

Stąd już prawie widać rozwiązanie dla poszukiwanej funkcji $\alpha(\vec{r}, t)$. Wygodnie jest jednak dalej porządkować warunek (39.40). Grupujemy wyrazy z laplasjanami ∇^2 i dostajemy

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{i\hbar^2}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi \\ & - \frac{i\hbar^2}{2\mu} \left[(\nabla^2 \alpha) - \frac{q}{\hbar} (\nabla^2 \chi) \right] \psi \\ & + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[(\nabla \alpha)^2 - \frac{2q}{\hbar} (\nabla \chi) \cdot (\nabla \alpha) + \frac{q^2}{\hbar^2} (\nabla \chi)^2 \right] \psi. \end{aligned} \quad (39.41)$$

Ponieważ $\nabla^2 = \text{div grad}$, zaś w ostatnim członie mamy po prostu kwadrat, więc w końcu otrzymujemy warunek

$$\begin{aligned} 0 = & -\frac{i\hbar^2}{\mu} \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \cdot (\nabla \psi) - \frac{q\hbar}{\mu} \vec{A} \cdot \left[\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right] \psi \\ & - \frac{i\hbar^2}{2\mu} \left[\text{div} \left(\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right) \right] \psi + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla \alpha - \frac{q}{\hbar} \nabla \chi \right)^2 \psi. \end{aligned} \quad (39.42)$$

Jasno więc widać, że drugim warunkiem jaki musimy nałożyć na funkcję $\alpha(\vec{r}, t)$ jest $\text{grad } \alpha = (q/\hbar) \text{ grad } \chi$. Wnioskujemy więc, że jeśli transformacji cechowania potencjałów towarzyszy transformacja funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \psi'(\vec{r}, t) = e^{i\alpha} \psi(\vec{r}, t)$, to równanie Schrödingera pozostaje niezmienne pod warunkiem, że funkcja $\alpha(\vec{r}, t)$ spełnia równania

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \alpha = \frac{q}{\hbar} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi, \quad \text{oraz} \quad \nabla \alpha = \frac{q}{\hbar} \nabla \chi, \quad (39.43)$$

bowiem wtedy równanie (39.37) redukuje się do równania Schrödingera o postaci tej samej co przed cechowaniem. Oczywiście najprostszym rozwiązaniem równań (39.43) dla funkcji $\alpha(\vec{r}, t)$ jest

$$\alpha(\vec{r}, t) = \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{r}, t) \implies \psi'(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{r}, t)\right) \psi(\vec{r}, t). \quad (39.44)$$

Tym samym kwestię niezmienniczości równania Schrödingera przy cechowaniu potencjałów pól elektromagnetycznych możemy uznać za zakończoną.

39.2.2 Niezmienniczość prądu prawdopodobieństwa

W głównej części wykładu wspominaliśmy także o niezmienniczości gęstości i prądu prawdopodobieństwa względem cechowania potencjałów. Niezmienniczość gęstości $\rho = \psi^* \psi$ przy transformacji (39.44) funkcji falowej jest oczywista.

Zbadamy prąd prawdopodobieństwa, który w obecności zewnętrznego pola elektromagnetycznego wyraża się wzorem (17.21), to jest

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{\mu} \vec{A} \psi^* \psi \quad (39.45)$$

Chcemy sprawdzić, czy prąd prawdopodobieństwa jest faktycznie niezmienniczy. Zbadamy więc, aby prąd po cechowaniu

$$\vec{j}' \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{j}' = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi'^* \nabla \psi' - \psi' \nabla \psi'^*) - \frac{q}{\mu} \vec{A}' \psi'^* \psi' \quad (39.46)$$

miał postać identyczną jak przed cechowaniem. Aby to sprawdzić, dokonujemy transformacji potencjału wektorowego według (39.27a), a funkcji falowej zgodnie z (39.44). Pamiętamy, że funkcja α proporcjonalna do funkcji cechowania χ jest rzeczywista. Z powyższego równania otrzymujemy wówczas "nowy" prąd (stosujemy notację skrótową)

$$\vec{j}' = \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ e^{-i\alpha} \psi^* \nabla (e^{i\alpha} \psi) - e^{i\alpha} \psi \nabla (e^{-i\alpha} \psi^*) \right\} - \frac{q}{\mu} (\vec{A} + \nabla \chi) \psi^* \psi. \quad (39.47)$$

Wykonujemy niezbędne różniczkowania. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} \vec{j}' &= \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ e^{-i\alpha} \psi^* \left[i(\nabla \alpha) e^{i\alpha} \psi + e^{i\alpha} (\nabla \psi) \right] \right. \\ &\quad \left. - e^{i\alpha} \psi \left[-i(\nabla \alpha) e^{-i\alpha} \psi^* + e^{-i\alpha} (\nabla \psi^*) \right] \right\} - \frac{q}{\mu} \left(\vec{A} + \frac{\hbar}{q} (\nabla \alpha) \right) \psi^* \psi, \end{aligned} \quad (39.48)$$

bowiem $\hbar \alpha = q \chi$. Funkcje wykładnicze w nawiasie klamrowym upraszczają się

$$\begin{aligned} \vec{j}' &= \frac{\hbar}{2\mu i} \left\{ i(\nabla \alpha) \psi \psi^* + \psi^* (\nabla \psi) \right. \\ &\quad \left. + i(\nabla \alpha) \psi \psi^* + \psi (\nabla \psi^*) \right\} - \frac{q}{\mu} \vec{A} - \frac{\hbar}{\mu} (\nabla \alpha) \psi \psi^*. \end{aligned} \quad (39.49)$$

Łatwo zauważyc, że składniki zawierające $\nabla\alpha$ w nawiasie klamrowym znoszą się z ostatnim składnikiem w drugiej linii. A więc odtwarza się wzór na prąd prawdopodobieństwa identyczny z tym sprzed cechowaniem. Wnioskujemy więc, że nie tylko gęstość, ale także i prąd prawdopodobieństwa są niezmienne względem cechowania. A zatem piszemy

$$\vec{j} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \vec{j}' = \vec{j} \quad (39.50)$$

Przewidywania teorii nie zależą od wyboru cechowania.

39.3 Cechowanie i mechanika kwantowa

39.3.1 Uwagi wstępne

W poprzedniej części rozdziału stwierdziliśmy, że równanie Schrödingera dla cząstki naładowanej poruszającej się w polu elektromagnetycznym jest niezmienne względem transformacji cechowania potencjałów jeśli towarzyszy temu transformacja (39.44) funkcji falowej. Wróćmy raz jeszcze do tego samego problemu, ale w zupełnie inny, bardziej formalny sposób.

Przeprowadzone poprzednio rozumowanie polegało na tym, że równanie Schrödingera z "nowym" hamiltonianem (39.29) sprowadziły do równania ze "starym" hamiltonianem (39.28). Wypisując te dwa hamiltoniany poczyniliśmy jedno milczące lecz ważne założenie. Otóż przyjęliśmy, że operatory położenia i pędu nie ulegają zmianom. Wyjaśnienie jest następujące. Reguły kwantowania biorą się z kanonicznej relacji komutacyjnej

$$[x_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}, \quad (39.51)$$

która prowadzi do tego, że w reprezentacji położeniowej operator położenia działa jak mnożenie przez \vec{r} , zaś operator pędu to $-i\hbar\nabla$. Relacje komutacyjne są takie same w dowolnym cechowaniu (w żaden sposób nie zależą od cechowania). Dlatego też operatory położenia i pędu są takie same w dowolnym cechowaniu. Stąd właśnie wynika, że w hamiltonianach (39.28) i (39.29) występuje ten sam operator pędu. Operator położenia wchodzący do hamiltonianu na przykład poprzez energię $V(\vec{r})$ jest też taki sam w obu cechowaniach, więc $V(\vec{r})$ jest niezmieniona. Powyższe uwagi zapiszemy jawnie

$$\hat{\vec{r}} \equiv \hat{\mathbf{R}} = \vec{r} \xrightarrow{\text{cechowanie}} \hat{\vec{r}}' \equiv \hat{\mathbf{R}}' = \vec{r}, \quad (39.52a)$$

$$\hat{\vec{p}} \equiv \hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla \xrightarrow{\text{cechowanie}} \hat{\vec{p}}' \equiv \hat{\mathbf{P}}' = -i\hbar\nabla, \quad (39.52b)$$

gdzie wyraźnie zaznaczyliśmy, że mówimy o operatorach.

Jak wiemy z poprzednich rozważań, niezmienność praw fizyki (przewidywań fizycznych) przy transformacji cechowania wymaga jednak transformacji funkcji falowej, a więc stanu $|\psi(t)\rangle$ układu. Zajmiemy się teraz nieco bardziej formalnym omówieniem tego zagadnienia.

39.3.2 Transformacja wektora stanu

Założenia wyjściowe

Odwołując się do fizyki (mechaniki) klasycznej przypominamy, że jeśli przed transformacją cechowania potencjałów cząstkę opisywały klasyczne zmienne dynamiczne (\vec{r}_{kl} , \vec{p}_{kl}), to po transformacji przechodzą one w

$$\begin{array}{ccc} \vec{r}_{kl} & \xrightarrow{\text{cechowanie}} & \vec{r}'_{kl} = \vec{r}_{kl}, \\ \vec{p}_{kl} & \xrightarrow{\text{cechowanie}} & \vec{p}'_{kl} = \vec{p}_{kl} + q\nabla\chi(\vec{r}, t). \end{array} \quad (39.53)$$

Położenie nie ulega zmianie. Pęd kanoniczny jest po cechowaniu inny, jego wartość przed cechowaniem została zmieniona o $q\nabla\chi$.

Przechodząc na grunt mechaniki kwantowej nie mówimy o zmiennych dynamicznych, ale o wartościach oczekiwanych obserwabli. Wiemy, że transformacji cechowania potencjałów musi towarzyszyć zmiana stanu układu $|\psi(t)\rangle \rightarrow |\psi'(t)\rangle$. Wartości oczekiwane położenia i pędu po cechowaniu to $\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{R}}'|\psi'(t)\rangle$ oraz $\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{P}}'|\psi'(t)\rangle$. Na mocy analogii klasycznej, powinny być one związane z wartościami oczekiwanyimi przed transformacją cechowania w następujący sposób

$$\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{R}}'|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|\hat{\mathbf{R}}|\psi(t)\rangle, \quad (39.54a)$$

$$\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{P}}'|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|(\hat{\mathbf{P}} + q\nabla\chi)|\psi(t)\rangle. \quad (39.54b)$$

W lewych stronach wykorzystujemy teraz związki (39.52) i mamy

$$\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{R}}|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|\hat{\mathbf{R}}|\psi(t)\rangle, \quad (39.55a)$$

$$\langle\psi'(t)|\hat{\mathbf{P}}|\psi'(t)\rangle = \langle\psi(t)|(\hat{\mathbf{P}} + q\nabla\chi)|\psi(t)\rangle, \quad (39.55b)$$

które posłużą nam do wyznaczenia transformacji

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{cechowanie}} |\psi'\rangle. \quad (39.56)$$

Operator \mathbf{T}

Transformacja (39.56) musi być związana z pewnym operatorem \mathbf{T} (w ogólności zależnym od cechowania, tj. od funkcji $\chi(\vec{r}, t)$). Piszemy więc

$$|\psi'\rangle = \mathbf{T}|\psi\rangle. \quad (39.57)$$

Zanim zajmiemy się poszukiwaniem tego operatora zauważmy, że stan $|\psi(t)\rangle$ musi być unormowany (tak samo zresztą jak stan $|\psi'(t)\rangle$). Operator \mathbf{T} nie może zmieniać normowania stanu, więc musi być unitarny

$$\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger = \mathbf{T}^\dagger\mathbf{T} = \hat{\mathbf{1}}. \quad (39.58)$$

Posługując się operatorem \mathbf{T} w relacjach (39.55) otrzymujemy

$$\langle \psi(t) | \mathbf{T}^\dagger \hat{\mathbf{R}} \mathbf{T} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{R}} | \psi(t) \rangle, \quad (39.59a)$$

$$\langle \psi(t) | \mathbf{T}^\dagger \hat{\mathbf{P}} \mathbf{T} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | (\hat{\mathbf{P}} + q\mathbf{\nabla}\chi) | \psi(t) \rangle. \quad (39.59b)$$

Nie zakładaliśmy tu niczego o stanie $|\psi(t)\rangle$ (sprzed cechowania), więc może on być dowolny. Zatem z (39.59) wynikają relacje operatorowe

$$\mathbf{T}^\dagger \hat{\mathbf{R}} \mathbf{T} = \hat{\mathbf{R}}, \quad (39.60a)$$

$$\mathbf{T}^\dagger \hat{\mathbf{P}} \mathbf{T} = \hat{\mathbf{P}} + q\mathbf{\nabla}\chi, \quad (39.60b)$$

z których wyznaczymy jawną postać operatora \mathbf{T} .

Jawną postać operatora \mathbf{T}

Relacja (39.60a) implikuje, że operator \mathbf{T} komutuje z operatorem położenia. Z jego unitarności wynika bowiem, że $\hat{\mathbf{R}} \mathbf{T} = \mathbf{T} \hat{\mathbf{R}}$. Możemy więc uznać, że \mathbf{T} jest funkcją położenia. Skoro zaś jest także unitarny, to można go szukać w postaci $\mathbf{T} = \exp(i\hat{B}(\vec{\mathbf{r}}))$, gdzie $\hat{B}(\vec{\mathbf{r}})$ jest hermitowskim operatorem będącym funkcją tylko operatora położenia. Nie będziemy szukać operatora \hat{B} , lecz pójdziemy nieco inną drogą. Wykorzystamy w tym celu równanie (39.60b),

$$\hat{\mathbf{P}} \mathbf{T} = \mathbf{T} \hat{\mathbf{P}} + q \mathbf{T} \mathbf{\nabla}\chi \quad (39.61)$$

co możemy zapisać w sposób równoważny, za pomocą komutatora

$$[\hat{\mathbf{P}}, \mathbf{T}] = q \mathbf{T} \mathbf{\nabla}\chi. \quad (39.62)$$

Operator pędu to $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\mathbf{\nabla}$, który dla dowolnej funkcji położenia $G(\vec{\mathbf{r}})$ spełnia relację komutacyjną

$$[\hat{\mathbf{P}}, G(\vec{\mathbf{r}})] = -i\hbar\mathbf{\nabla}G(\vec{\mathbf{r}}). \quad (39.63)$$

Dowód tej relacji można przeprowadzić tak samo jak dowód związku (17.2), dlatego też pominiemy go w tym miejscu. Przyporządkując prawe strony formuł (39.62) i (39.63) (w tej ostatniej kładziemy $G = \mathbf{T}$) otrzymujemy

$$-i\hbar\mathbf{\nabla}\mathbf{T} = q \mathbf{T} \mathbf{\nabla}\chi \implies \mathbf{\nabla}\mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{iq}{\hbar} \mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{\nabla}\chi, \quad (39.64)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy, że poszukiwany operator \mathbf{T} jest funkcją położenia. Sączkowanie powyższego równania daje następujący wynik

$$\mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) = C_0 \exp\left[\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}})\right] \quad (39.65)$$

Z unitarności \mathbf{T} wynika warunek $|C_0|^2 = 1$, więc najprościej jest wziąć $C_0 = 1$ (globalny czynnik fazowy i tak nie ma znaczenia). Kończąc nasze rozumowanie stwierdzamy, że

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) = \exp \left[\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}) \right]. \quad (39.66)$$

Operator \mathbf{T} jest funkcją położenia (jest także parametryzowany przez czas t), więc w reprezentacji położeniowej mamy od razu

$$\langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi \xrightarrow{\text{cechowanie}} \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi' = \exp \left[\frac{iq}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right] \langle \vec{\mathbf{r}} \rangle \psi. \quad (39.67)$$

Wniosek ten jest dokładnie zbieżny z uzyskanym poprzednio. Transformacja cechowania potencjałów musi być (aby zapewnić niezmienniczość teorii) stwarzyszona z transformacją funkcji falowej, polegającą na pomnożeniu przez czynnik fazowy zmieniający się od punktu do punktu. Czynnik ten nie jest jednym, globalnym czynnikiem fazowym. A zatem czynnika tego nie wolno opuścić.

39.3.3 Ewolucja wektora stanu

Wykazaliśmy już, że równanie Schrödingera jest niezmiennicze względem transformacji cechowania, przy czym funkcja falowa podlega transformacji (39.67). Zbadamy ten problem raz jeszcze, tym razem bardziej formalnie przez zastosowanie omówionego wyżej operatora \mathbf{T} . Rozpoczynamy znów od pełnego równania Schrödingera (w "starym" cechowaniu) ma ogólną postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (39.68)$$

Szukamy odpowiedniego równania ruchu dla wektora stanu w "nowym" cechowaniu, tj. dla $|\psi'(t)\rangle = \hat{T} |\psi(t)\rangle$. Oczywiście więc, pochodną czasową "nowego" keta to

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = i\hbar \mathbf{T} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle + i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{T} \right) |\psi(t)\rangle. \quad (39.69)$$

Pochodna \hat{T} wynika z jego definicji, zatem

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle &= \mathbf{T} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle - q \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) \mathbf{T} |\psi(t)\rangle. \\ &= \mathbf{T} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle - q \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) |\psi'(t)\rangle, \end{aligned} \quad (39.70)$$

bowiem $\mathbf{T} |\psi(t)\rangle = |\psi'(t)\rangle$. Pochodną czasową "starego" keta eliminujemy za pomocą równania Schrödingera (39.68) gdzie wstawiamy także $|\psi(t)\rangle = \mathbf{T}^\dagger |\psi'(t)\rangle$. W ten sposób otrzymujemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle &= \mathbf{T} \hat{H} \mathbf{T}^\dagger |\psi'(t)\rangle - q \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) |\psi'(t)\rangle \\ &= \hat{H}' |\psi'(t)\rangle - q \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) |\psi'(t)\rangle. \end{aligned} \quad (39.71)$$

czyli równanie Schrödingera po transformacji cechowania. Trzeba jednak przeanalizować przetransformowany hamiltonian $\hat{H}' = \mathbf{T}\hat{H}\mathbf{T}^\dagger$. Hamiltonian \hat{H} cząstki bezspinowej w polu elektromagnetycznym sprzed cechowania ma postać

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\phi, \quad (39.72)$$

gdzie nie uwzględniamy pól – oddziaływań wewnętrznych. Potencjały \vec{A} oraz ϕ są funkcjami położenia. Na mocy relacji (39.60a) komutują z operatorem \hat{T} . Z jego unitarności wynika więc, że

$$\hat{H}' = \mathsf{T} \hat{H} \mathsf{T}^\dagger = \frac{1}{2\mu} \left(\mathsf{T} \vec{\mathbf{p}} \mathsf{T}^\dagger - q \vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\phi \quad (39.73)$$

Obliczamy przetransformowany operator pędu $\vec{p}' = \mathbf{T}\vec{p}\mathbf{T}^\dagger$. Niech $f(\vec{r})$ oznacza dowolną funkcję falową na którą działa operator \vec{p}' . Mamy więc

$$\begin{aligned}
\vec{\mathbf{p}}' f(\vec{\mathbf{r}}) &= e^{iq\chi/\hbar} (-i\hbar \nabla) e^{-iq\chi/\hbar} f(\vec{\mathbf{r}}) \\
&= -i\hbar e^{iq\chi/\hbar} \left[e^{-iq\chi/\hbar} \left(-\frac{iq}{\hbar} \nabla \chi \right) f(\vec{\mathbf{r}}) + e^{-iq\chi/\hbar} \nabla f(\vec{\mathbf{r}}) \right] \\
&= \left(\vec{\mathbf{p}} - q(\nabla \chi) \right) f(\vec{\mathbf{r}})
\end{aligned} \tag{39.74}$$

Z dowolności funkcji falowej wynika przetransformowany operator pędu

$$\vec{p}' = \mathsf{T} \vec{p} \mathsf{T}^\dagger = \vec{p} - q(\nabla \chi). \quad (39.75)$$

Wykorzystujemy ten wynik w operatorze (39.73), który następnie podstawiamy do równania Schrödingera (39.71) i otrzymujemy

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q(\nabla\chi) - q\vec{\mathbf{A}} \right)^2 + q\left(\phi - \frac{\partial\chi}{\partial t}\right) \right] |\psi'(t)\rangle. \quad (39.76)$$

Rozpoznajemy "nowe" – przecechowane potencjały (39.27) i równanie (39.76) możemy przepisać w postaci

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi'(t)\rangle = \left[\frac{1}{2\mu} \left(\vec{\mathbf{p}} - q\vec{\mathbf{A}}' \right)^2 + q\phi' \right] |\psi'(t)\rangle \quad (39.77)$$

"Nowe" równanie Schrödingera, z "nowymi" potencjałami ma więc postać identyczną z odpowiednim równaniem sprzed cechowania Warunkiem tego jest transformacja

$$|\psi(t)\rangle \xrightarrow{\text{cechowanie}} |\psi'(t)\rangle = \mathsf{T}|\psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\chi(\vec{r},t)\right]|\psi(t)\rangle \quad (39.78)$$

Innymi słowy stwierdzamy, że równanie Schrödingera rzeczywiście jest niezmienne względem transformacji cechowania, jeśli towarzyszy jej transformacja (39.78) stanu układu.

Powyzsze rozważania nie ulegną żadnej zmianie, jeśli w hamiltonianie uwzględnimy dodatkowo potencjał $V(\vec{r})$ innej natury (np. pole coulombowskie jądra atomowego). Wynika to stąd, że taki potencjał jest funkcją jedynie położenia, i komutuje z operatorem T , co wynika z relacji komutacyjnej (39.60a).

Rozdział 40

Spin 1/2

40.1 Własności momentu pędu – spinu 1/2

40.1.1 Sformułowanie abstrakcyjne

Ograniczymy się teraz do przypadku $s = 1/2$ (zresztą najczęstszego w praktycznych zastosowaniach). Przestrzeń $\mathcal{E}_{1/2}$ stanów jest więc $(2s + 1) = 2$ -wymiarowa. Bazę w tej przestrzeni tworzą dwa stany (wektory)

$$|+\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle, \quad (40.1a)$$

$$|-\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \quad (40.1b)$$

Stany te tworzą bazę w przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2}$, a zatem spełniają relację zupełności

$$|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (40.2)$$

Przyjmujemy ponadto, że stany te są unormowane i ortogonalne

$$\langle +|+ \rangle = \langle -| - \rangle = 1. \quad (40.3a)$$

$$\langle +| - \rangle = \langle -| + \rangle = 0. \quad (40.3b)$$

Dowolny wektor $|\chi\rangle \in \mathcal{E}_{1/2}$ ma więc postać kombinacji liniowej

$$|\chi\rangle = C_+ |+\rangle + C_- |-\rangle. \quad (40.4)$$

Zgodnie więc z postulowanym przepisem (18.4) możemy napisać

$$\vec{S}^2 |\pm\rangle = \frac{1}{2} (1 + \frac{1}{2}) \hbar^2 |\pm\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\pm\rangle, \quad (40.5a)$$

$$S_3 |\pm\rangle = \pm \hbar |\pm\rangle. \quad (40.5b)$$

Mówimy, że stany $|\pm\rangle$ są stanami własnymi spinu 1/2. Stan $|+\rangle$ nazywany bywa "spinem w góre", zaś stan $|-\rangle$ "spinem w dół". Nazwy te wynikają z relacji (40.5b).

Idąc dalej, adaptujemy ogólną teorię momentu pędu do przypadku spinu 1/2. Twoorzmy więc operatory podnoszący i obniżający

$$S_{\pm} = S_1 \pm i S_2. \quad (40.6)$$

Korzystając z ogólnych, uprzednio wyprowadzonych relacji, możemy dalej napisać

$$S_+|+\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} |s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}+1\rangle = 0, \quad (40.7a)$$

$$\begin{aligned} S_+|- \rangle &= \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} |s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+1\rangle \\ &= \hbar \sqrt{\frac{3}{4} - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}+1)} |s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\ &= \hbar \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} |+\rangle = \hbar |+\rangle. \end{aligned} \quad (40.7b)$$

Pierwsza z powyższych równości wynika stąd, że w przestrzeni $\mathcal{E}_{1/2}$ nie ma wektora $|s = \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}+1\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{3}{2}\rangle$. (ponadto wyrażenie pod pierwiastkiem daje zero). Zupełnie analogicznie, dla operatora obniżającego otrzymamy

$$S_-|+\rangle = \hbar |-\rangle, \quad S_-|- \rangle = 0. \quad (40.8)$$

Z określeń (40.6) wynika oczywiście, że

$$S_1 = \frac{1}{2}(S_+ + S_-), \quad S_2 = \frac{i}{2}(S_- - S_+). \quad (40.9)$$

Korzystając z wzorów (40.7) i (40.8) natychmiast otrzymujemy

$$S_1|+\rangle = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)|+\rangle = \frac{\hbar}{2} |-\rangle, \quad (40.10a)$$

$$S_1|- \rangle = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)|-\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle. \quad (40.10b)$$

Zupełnie tak samo mamy

$$S_2|+\rangle = \frac{i}{2}(S_- - S_+)|+\rangle = \frac{i\hbar}{2} |-\rangle, \quad (40.11a)$$

$$S_2|- \rangle = \frac{i}{2}(S_- - S_+)|-\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |+\rangle. \quad (40.11b)$$

S_2 jako składowa operatora spinu (momentu pędu) jest z założenia operatorem hermitowskim. Nie powinien jednak niepokoić fakt, że w powyższych wzorach S_2 działając na stany $|\pm\rangle$ produkuje liczby zespolone. Stany $|\pm\rangle$ nie są stanami własnymi operatora S_2 więc liczby $\pm i\hbar/2$ nie są wartościami własnymi i nie muszą być rzeczywiste.

Podkreślmy raz jeszcze, że po prostu adaptujemy ogólną teorię momentu pędu do przypadku szczególnego, w którym (ze względów historycznych) stosujemy nieco inną notację. Oczywiście kluczową rolę odgrywają kanoniczne relacje komutacyjne (18.3), charakterystyczne dla momentu pędu o dowolnej wartości.

40.1.2 Spin 1/2 w dowolnym kierunku

Kierunek w przestrzeni jest wyznaczony przez wektor jednostkowy

$$\vec{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \quad (40.12)$$

gdzie θ i φ są zwykłymi kątami sferycznymi. Operator rzutu spinu na dowolny kierunek, to rzut operatora spinu na tenż kierunek

$$\begin{aligned} S_{\vec{n}} &= \vec{n} \cdot \vec{S} = S_x \sin \theta \cos \varphi + S_y \sin \theta \sin \varphi + S_z \cos \theta \\ &= \frac{\hbar}{2} (\sigma_x \sin \theta \cos \varphi + \sigma_y \sin \theta \sin \varphi + \sigma_z \cos \theta). \end{aligned} \quad (40.13)$$

Korzystając z jawnnej postaci macierzy Pauliego możemy operator $S_{\vec{n}}$ zapisać w postaci macierzowej

$$S_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}, \quad (40.14)$$

Wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$

Znajdźmy najpierw wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$. Sprowadza się to do znalezienia wartości własnych macierzy (40.14) (z dokładnością do czynnika $\hbar/2$)

$$\det \begin{pmatrix} \cos \theta - \lambda & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta - \lambda \end{pmatrix} = 0. \quad (40.15)$$

Skąd wynika równanie

$$-(\cos \theta + \lambda)(\cos \theta - \lambda) - \sin^2 \theta = 0. \quad (40.16)$$

Trywialne rozwiązanie trójmianu kwadratowego prowadzi do

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\hbar}{2} \quad - \text{ wartości własne operatora } S_{\vec{n}}. \quad (40.17)$$

Wniosek ten jest zgodny z dyskusją równości (18.34). Kierunek \vec{n} jest "równie dobry" jak każdy inny.

Wektory własne operatora $S_{\vec{n}}$

Szukamy teraz wektorów własnych operatora $S_{\vec{n}}$. Dla pierwszej wartości własnej $\lambda_1 = \hbar/2$ mamy równanie

$$S_{\vec{n}} |\phi_1\rangle = \frac{\hbar}{2} |\phi_1\rangle \quad \Rightarrow \quad S_{\vec{n}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (40.18)$$

gdzie wektor własny $|\phi_1\rangle$ przedstawiliśmy w reprezentacji (18.12). Po podstawieniu macierzy (40.14) otrzymujemy równanie

$$\begin{pmatrix} \cos \theta - 1 & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0. \quad (40.19)$$

Powstały układ równań jest zależny, więc bierzemy tylko jedno równanie

$$\alpha(\cos \theta - 1) + \beta e^{-i\varphi} \sin \theta = 0, \quad (40.20)$$

skąd otrzymujemy

$$\beta = \alpha \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} e^{i\varphi} = \alpha \frac{\sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} e^{i\varphi}, \quad (40.21)$$

co wynika z elementarnej trygonometrii i gdzie α jest dowolne. A więc wartości własne $\lambda_1 = \hbar/2$ odpowiada wektor własny

$$|\phi_1\rangle = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ e^{i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2) \end{pmatrix}, \quad (40.22)$$

który trzeba jeszcze unormować (co pozwoli pozbyć się stałej dowolnej α). A zatem

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = |\alpha|^2 (1 + \operatorname{tg}^2(\theta/2)) = |\alpha|^2 \frac{1}{\cos^2(\theta/2)} \\ &\implies |\alpha| = \cos(\theta/2). \end{aligned} \quad (40.23)$$

Wybieramy czynnik fazowy równy $e^{-i\varphi/2}$ i pierwszy (unormowany) wektor własny operatora $S_{\vec{n}}$ zapisujemy w postaci

$$|\phi_1\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (40.24)$$

Drugi wektor własny odpowiadający $\lambda_2 = -\hbar/2$ obliczamy w analogiczny sposób

$$S_{\vec{n}} |\phi_2\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\phi_1\rangle \implies S_{\vec{n}} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix}, \quad (40.25)$$

skąd wynika równanie macierzowe

$$\begin{pmatrix} \cos \theta + 1 & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = 0. \quad (40.26)$$

Wobec liniowej zależności równań, bierzemy pierwsze i przekształcamy je korzystając z elementarnej trygonometrii

$$\begin{aligned} \alpha' (\cos \theta + 1) + \beta' e^{-i\varphi} \sin \theta &= 0 \\ \alpha' \cos^2(\theta/2) + \beta' e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2) &= 0, \end{aligned} \quad (40.27)$$

skąd otrzymujemy

$$\alpha' = -\beta' e^{-i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2). \quad (40.28)$$

gdzie β' jest dowolne. Wartości własne $\lambda_2 = -\hbar/2$ odpowiada wektor własny

$$|\phi_2\rangle = \beta' \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi} \operatorname{tg}(\theta/2) \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (40.29)$$

Normując, pozbywamy się stałej dowolnej β' . A zatem

$$1 = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = |\beta'|^2 \frac{1}{\cos^2(\theta/2)} \implies |\beta'| = \cos(\theta/2). \quad (40.30)$$

Znów wybieramy czynnik fazowy $e^{i\varphi/2}$ i drugi wektor własny operatora $S_{\vec{n}}$

$$| \phi_2 \rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (40.31)$$

Dla porządku sprawdźmy, czy otrzymane wektory rzeczywiście są wektorami własnymi operatora $S_{\vec{n}}$.

$$\begin{aligned} S_{\vec{n}} | \phi_1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\varphi} \sin \theta \\ e^{i\varphi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos \theta \cos(\theta/2) + e^{-i\varphi/2} \sin \theta \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin \theta \cos(\theta/2) - e^{i\varphi/2} \cos \theta \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta - \frac{1}{2}\theta) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta - \frac{1}{2}\theta) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} | \phi_1 \rangle, \end{aligned} \quad (40.32)$$

czyli wszystko jest jak trzeba. Sprawdzenie dla drugiego wektora przebiega identycznie, więc je pominiemy.

Podsumowując stwierdzamy, że operator

$$S_{\vec{n}} = \vec{n} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x \sin \theta \cos \varphi + \sigma_y \sin \theta \sin \varphi + \sigma_z \cos \theta), \quad (40.33)$$

ma wartości własne $\lambda_{1,2} = \pm \hbar/2$, którym odpowiadają wektory własne

$$\begin{aligned} | + \rangle_{\vec{n}} \equiv | \phi_1 \rangle &= \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}, \\ | - \rangle_{\vec{n}} \equiv | \phi_2 \rangle &= \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (40.34)$$

gdzie znaki wewnętrz ketów wskazują znak wartości własne, zaś indeks \vec{n} określa, na jaki kierunek rzutujemy.

Zauważmy tutaj, że iloczyn skalarny

$$z \langle + | + \rangle_{\vec{n}} = (1, 0) \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} = e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2), \quad (40.35)$$

jest amplitudą prawdopodobieństwa tego, że spin 1/2 mający rzut $+\hbar/2$ na kierunek \vec{n} , w wyniku pomiaru rzutu na oś z da wartość $+\hbar/2$. Analogiczne interpretacje można przypisać i innym, podobnym iloczynom skalarnym.

Wartości oczekiwane

Pouczające jest jawne obliczenie wartości oczekiwanych dla operatorów S_k , gdy cząstka o spinie 1/2 jest przygotowana w jednym ze stanów (40.34). Wykonajmy więc przynajmniej niektóre obliczenia. Zgodnie z omówionymi wyżej regułami mamy

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_1 | S_x | \phi_1 \rangle &= \\
 &= (e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2), e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2)) \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \\
 &= \frac{\hbar}{2} (e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2), e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2)) \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\
 &= \frac{\hbar}{2} (e^{i\varphi} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) + e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)) \\
 &= \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{1}{2} \sin \theta (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\
 &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi. \tag{40.36}
 \end{aligned}$$

Zupełnie analogicznie obliczamy wartość oczekiwana S_x dla układu w stanie $|\phi_2\rangle$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_2 | S_x | \phi_2 \rangle &= \\
 &= (-e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2), e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2)) \begin{pmatrix} 0 & \hbar/2 \\ \hbar/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} \\
 &= \frac{\hbar}{2} (-e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2), e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2)) \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ -e^{-i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} \\
 &= \frac{\hbar}{2} (-e^{i\varphi} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) - e^{-i\varphi} \sin(\theta/2) \cos(\theta/2)) \\
 &= -\frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi. \tag{40.37}
 \end{aligned}$$

Takie same obliczenia przeprowadzamy dla pozostałych składowych operatora spinu. Korzystając z elementarnych wzorów trygonometrycznych dla operatora S_y otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_1 | S_y | \phi_1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi, \\
 \langle \phi_2 | S_y | \phi_2 \rangle &= -\frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi. \tag{40.38}
 \end{aligned}$$

Natomiast dla operatora S_z łatwo pokazać, że

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_1 | S_z | \phi_1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \cos \theta, \\
 \langle \phi_2 | S_z | \phi_2 \rangle &= -\frac{\hbar}{2} \cos \theta. \tag{40.39}
 \end{aligned}$$

Warto tu przypomnieć, że zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej, pojedynczy pomiar którejkolwiek z obserwabli S_k , ($k = x, y, z$) zawsze daje rezultat $\pm \hbar/2$ – jedną z

wartości własnych. Dopiero wielokrotny pomiar w układzie przygotowanym zawsze tak samo, prowadzi do wartości średnich – wartości oczekiwanych podanych w powyższych wzorach.

40.2 Nierelatywistyczny opis cząstki o spinie s

40.2.1 Wektory stanu – spinory

Uogólnimy to nieco rozważania z części głównej wykładu. Rozważymy cząstkę o spinie s niekoniecznie równym $\frac{1}{2}$. Tak jak uprzednio, rozszerzamy zbiór obserwabli niezbędnych do pełnego opisu stanu cząstki. Zupełne zbiory obserwabli komutujących (ZZOK) są powiększone o operatory \vec{S}^2 oraz S_3 . Ponownie, dla cząstki danego typu liczba kwantowa s – wartość własna \vec{S}^2 , jest ustalona. Wszystkie kety dla danej cząstki odpowiadają tej jednej wartości s , więc operator \vec{S}^2 służy tylko do ustalenia s . Operator S_3 określa liczbę kwantową m_s , która może przyjmować $(2s+1)$ różnych wartości. Liczbę m_s musimy uwzględnić przy opisie stanu cząstki. Przestrzeń zmiennych określających stan cząstki musi zatem "wzrosnąć", aby uwzględnić zmienne spinowe. W reprezentacji położeniowej zapisujemy to tak

$$|\psi\rangle = \sum_{m_s} \int d^3r \ |\vec{r}, m_s\rangle \langle \vec{r}, m_s | \psi \rangle. \quad (40.40)$$

Występująca tu wielkość $\langle \vec{r}, m_s | \psi \rangle$ jest uogólnieniem "'zwykłej'" funkcji falowej, bowiem jest dodatkowo numerowana wartością m_s – rzutem spinu na oś z . Aby scharakteryzować stan układu musimy podać $(2s+1)$ funkcji falowych, dodatkowo numerowanych indeksem m_s .

Mamy więc $(2s+1)$ funkcji, które wygodnie jest zapisać w postaci wektora (kolumny)

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{m_s=s}(\vec{r}) & = & \langle \vec{r}, m_s = s | \psi \rangle \\ \psi_{m_s=s-1}(\vec{r}) & = & \langle \vec{r}, m_s = s - 1 | \psi \rangle \\ \dots & & \dots & \dots \\ \psi_{m_s=-s+1}(\vec{r}) & = & \langle \vec{r}, m_s = -s + 1 | \psi \rangle \\ \psi_{m_s=-s}(\vec{r}) & = & \langle \vec{r}, m_s = -s | \psi \rangle \end{pmatrix}, \quad (40.41)$$

który umówimy się nazywać spinorem (spinową funkcją falową) dla cząstki o spinie s . W szczególnym przypadku $s = 0$ spinor (jak już wspominaliśmy) redukuje się do kolumny z jednym elementem, a więc pozostaje "zwykła" funkcja falowa.

Spinor (funkcja falowa) sprzężony do $\Psi(\vec{r})$ to "wiersz" mający $(2s+1)$ elementów

$$\begin{aligned} \Psi^\dagger(\vec{r}) &= (\psi_{m_s=s}^*(\vec{r}), \psi_{m_s=s-1}^*(\vec{r}), \dots, \psi_{m_s=-s+1}^*(\vec{r}), \psi_{m_s=-s}^*(\vec{r})) \\ &= (\langle \psi | \vec{r}, m_s = s \rangle, \dots, \langle \psi | \vec{r}, m_s = -s \rangle). \end{aligned} \quad (40.42)$$

Zgodnie z zasadami algebry iloczyn skalarny dwóch spinorów (spinowych funkcji falowych) opisujących cząstkę o spinie s zapisujemy jako

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int d^3r \Phi^\dagger(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \int d^3r \sum_{m_s} \phi_{m_s}^*(\vec{r}) \psi_{m_s}(\vec{r}). \quad (40.43)$$

Warunek normalizacji przyjmuje więc postać

$$\begin{aligned} 1 &= \|\Psi\|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^3r \Psi^\dagger(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \\ &= \int d^3r \sum_{m_s} \psi_{m_s}^*(\vec{r}) \psi_{m_s}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (40.44)$$

Powyzsze, dość elementarne wyrażenia dotyczą cząstki o spinie s , gdy spinowa funkcja falowa ma $(2s + 1)$ składowych.

Wyrażenia dotyczących np. obliczania prawdopodobieństw, elementów macierzowych operatorów $\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}$ itp., zostały przedstawione w części głównej wykładu dla przypadku $s = \frac{1}{2}$. Ich uogólnienie na przypadek dowolnego s , w świetle powyższych uwag nie powinno stanowić poważniejszego problemu. Po prostu sumowanie po m_s ma wtedy inny zakres.

40.3 Przykłady operatorów dla $s = \frac{1}{2}$

Dla elektronu $s = \frac{1}{2}$, i odpowiedni spinor ma dwie składowe – jest dwuwymiarowy. Zapisujemy go w postaci

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) &= \langle \vec{r}, m_s = +\frac{1}{2} | \psi \rangle \\ \psi_-(\vec{r}) &= \langle \vec{r}, m_s = -\frac{1}{2} | \psi \rangle \end{pmatrix}. \quad (40.45)$$

Postać iloczynu skalarnego i warunku normowania takiego dwuskładnikowego spinora wynikają oczywiście z ogólnych relacji (40.43) i (40.44) i ogranicza się do dwóch składników. Spinor (40.45) jest zapisany w bardzo ogólnej postaci, bo funkcje ψ_+ i ψ_- mogą zupełnie różne.

Postępujemy dalej podobnie jak w głównej części wykładu. Niech \hat{A} oznacza operator orbitalny (w reprezentacji położeniowej). Niech $\hat{\mathcal{S}}$ będzie operatorem spinowym, który dla cząstki o spinie $s = \frac{1}{2}$ jest reprezentowany przez hermitowską macierz 2×2 , której współczynniki \mathcal{S}_{jk} , ($j, k = 1, 2$), są liczbami zespolonymi. Złożenie tych dwóch operatorów zapiszemy jako $(\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}})$, czyli jako tak zwany iloczyn tensorowy operatorów. Działanie

tego operatora na spinor $\Psi(\vec{r})$ zdefiniujemy następująco

$$\begin{aligned}
 (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) \Psi(\vec{r}) &= (\hat{A} \otimes \hat{\mathcal{S}}) \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \\
 &= \hat{A} \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} & \mathcal{S}_{12} \\ \mathcal{S}_{21} & \mathcal{S}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \\
 &= \hat{A} \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{12} \psi_-(\vec{r}) \\ \mathcal{S}_{21} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{22} \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \hat{A} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{12} \hat{A} \psi_-(\vec{r}) \\ \mathcal{S}_{21} \hat{A} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{22} \hat{A} \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \Psi'(\vec{r}). \tag{40.46}
 \end{aligned}$$

Zauważmy, że gdybyśmy w drugim kroku powyższej formuły najpierw podziałały operatorem \hat{A} na składowe spinora, a potem przemnożyły tak powstały spinor z lewa przez macierz $\hat{\mathcal{S}}$, to wynik byłby ten sam, bo współczynniki macierzy to liczby zespolone. Dwa przypadki szczególne warte są uwagi.

- Na spinor $\Psi(\vec{r})$ działamy tylko operatorem orbitalnym. Wówczas bierzemy $\hat{\mathcal{S}} = \hat{\mathbf{1}}$ (macierz jednostkowa, czyli $\mathcal{S}_{ij} = \delta_{ij}$). Wzór (40.46) redukuje się do

$$\hat{A}\Psi(\vec{r}) = (\hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}})\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \hat{A} \psi_+(\vec{r}) \\ \hat{A} \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}. \tag{40.47}$$

- Na spinor $\Psi(\vec{r})$ działamy tylko operatorem spinowym. W tym wypadku kładziemy $\hat{A} = \hat{\mathbf{1}}$. Wzór (40.46) daje wtedy

$$\hat{\mathcal{S}}\Psi(\vec{r}) = (\hat{\mathbf{1}} \otimes \hat{\mathcal{S}})\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{12} \psi_-(\vec{r}) \\ \mathcal{S}_{21} \psi_+(\vec{r}) + \mathcal{S}_{22} \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}. \tag{40.48}$$

Zwróćmy uwagę, że po lewych stronach wyrażeń (40.47) i (40.48) pominęliśmy jawnego zapis iloczynu tensorowego operatorów (co zresztą zwykle robi się w praktyce).

Przykład 1. Operator spinowy

Omówimy działanie operatora S_+ (por. wzory (40.6) i następne) na spinor $\Psi(\vec{r})$ typu (18.36). Na podstawie relacji (40.7) wiemy, że

$$S_+ |+\rangle = S_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad S_+ |-\rangle = S_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{40.49}$$

Operatorowi S_+ odpowiada więc macierz

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{40.50}$$

Odpowiedniość tej łatwo jest sprawdzić posługując się macierzami Pauliego. Istotnie

$$\begin{aligned} S_+ &= S_1 + i S_2 = \frac{1}{2} \hbar (\sigma_x + i \sigma_y) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (40.51)$$

i znów mamy (40.50). Teraz badamy działanie operatora S_+ na spinor $\Psi(\vec{r})$ dany w (18.13). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} S_+ \Psi(\vec{r}) &= (\hat{\mathbf{1}} \otimes S_+) \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \psi(\vec{r}) S_+ \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \\ &= \hbar \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha_- \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \alpha_- \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (40.52)$$

Rezultat ten wynika zarówno z (18.42) po uwzględnieniu postaci (40.50) macierzy operatora S_+ , jak i z bezpośredniego mnożenia macierzy i wektora kolumnowego.

Przykład 2. Operator orbitalny

Składowej x -owej pędu w reprezentacji położeniowej odpowiada operator $\hat{p}_x = -i\hbar\partial_x$. Podzielimy nim na spinor postaci (18.13). Na mocy wzoru (18.41) możemy napisać

$$\hat{p}_x \Psi(\vec{r}) = -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial x} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \alpha_+ \\ \psi(\vec{r}) \alpha_- \end{pmatrix}, \quad (40.53)$$

bowiem liczby α_{\pm} nie podlegają różniczkowaniu względem współrzędnej x . Możemy więc macierz o współczynnikach operatorowych

$$\hat{p}_x \otimes \hat{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}, \quad (40.54)$$

uznać za operator x -owej składowej pędu, działający na przestrzeni spinorów dwuskładnikowych.

40.4 Spin 1/2 w polu magnetycznym

40.4.1 Wprowadzenie

Będziemy tu rozważać cząstkę obdarzoną spinem 1/2 oddziałującą z zewnętrznym polem magnetycznym. Cząstką taką może być np. atom srebra używany w doświadczeniu Stern-Gerlacha. Spin atomu jest związany ze spinem elektronu walencyjnego. Stan takiego układu można opisać funkcją falową – spinorem postaci (18.36). Nie będziemy jednak badać przestrzennej (orbitalnej) części. Skoncentrujemy się na zmiennych spinowych, które są niezależne. Po prostu będziemy mówić o cząstce ze spinem 1/2, nie precyzując przy

tym jaką cząstkę mamy na myśli. Dla ustalenia uwagi możemy myśleć o atomie srebra, lub o innej cząstce, której spin związany jest z elektronem.

Cząstka taka posiada spinowy moment magnetyczny

$$\vec{\mu} = g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = - g \frac{|e|}{2m_e} \vec{S}, \quad (40.55)$$

gdzie g – współczynnik giromagnetyczny (równy 2 dla elektronu, a na ogół zależny od typu badanej cząstki). $\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ jest oczywiście operatorem spinu 1/2. Energia oddziaływania momentu magnetycznego z polem o indukcji \vec{B} wynosi

$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{g|e|}{2m_e} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (40.56)$$

Na tej podstawie określmy hamiltonian spinu 1/2 w polu magnetycznym

$$\hat{H} = \frac{g|e|}{2m_e} \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (40.57)$$

Rozważania nasze mają (jak i poprzednio) charakter półklasyczny, bowiem pole magnetyczne bierzemy jako zadaną funkcję położenia i czasu. Ponieważ nie badamy tu ruchu cząstki, a tylko jej stan spinowy, więc zależność pola \vec{B} od położenia jest czysto parametryczna i nie ma większego znaczenia. Hamiltonian (40.57) z różnie zadanym polem \vec{B} jest często stosowanym modelem wielu różnorodnych zjawisk. Model ten stosuje się, gdy przestrzeń stanów układu można ograniczyć do przestrzeni dwuwymiarowej (układ o dwóch stanach).

Interesować nas będzie ewolucja czasowa spinu 1/2 rządzona hamiltonianem postaci (40.57) przy specyficznie dobranym polu magnetycznym.

40.4.2 Pole statyczne i pole zmienne w czasie

Pole magnetyczne $\vec{B} = \vec{B}(t)$ występujące w hamiltonianie (40.57) można zadawać na różne sposoby. W rozdziale tym rozważymy sytuację, w której

$$\vec{B} = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0). \quad (40.58)$$

Pole to jest superpozycją dwóch pól. Wzdłuż osi z mamy pole statyczne o indukcji B_0 , zaś w płaszczyźnie xy pole o amplitudzie B_1 wirujące wokół osi z . To drugie pole można powiązać z polem spolaryzowanej kołowo fali elektromagnetycznej poruszającej się w kierunku osi z . Zwykle częstotliwość takiej fali leży w radiowym zakresie widma. Podstawiając pole (40.58) do (40.57), otrzymujemy hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{g|e|}{2m_e} (S_x B_1 \cos \omega t + S_y B_1 \sin \omega t + S_z B_0). \quad (40.59)$$

Wprowadzamy oznaczenia

$$\omega_0 = \frac{g|e|}{2m_e} B_0, \quad \omega_1 = \frac{g|e|}{2m_e} B_1, \quad (40.60)$$

które mają (co łatwo sprawdzić) wymiar częstości (prędkości kołowej), tj. $[\omega_{0,1}] = s^{-1}$. Wobec tego hamiltonian zapisujemy jako

$$\hat{H} = \omega_0 S_z + \omega_1 (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t). \quad (40.61)$$

Wyrażając operatory spinu przez macierze Pauliego nadajemy hamiltonianowi postać macierzy

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1(\cos \omega t - i \sin \omega t) \\ \omega_1(\cos \omega t + i \sin \omega t) & -\omega_0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (40.62)$$

Zanim przejdziemy do rozwiązywania zależnego od czasu równania Schrödingera z powyższym hamiltonianem, omówimy pewne własności tegoż hamiltonianu. Założymy najpierw, że nie ma fali padającej (czyli $\vec{B}_1 = 0$, a co za tym idzie $\omega_1 = 0$). W takim przypadku

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (40.63)$$

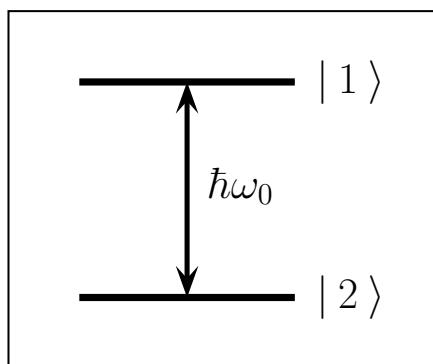
Oczywiście stany własne \hat{H}_0 to

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (40.64)$$

przy czym

$$\hat{H}_0 |1\rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2} |1\rangle, \quad \hat{H}_0 |2\rangle = -\frac{\hbar\omega_0}{2} |2\rangle. \quad (40.65)$$

Pole statyczne rozszczepia stany spinowe tak, że mamy do czynienia z układem dwupoziomowym, w którym różnica energii pomiędzy dwoma poziomami wynosi $\hbar\omega_0$.



Rys. 40.1: Układ dwupoziomowy.

Stan $|1\rangle$ możemy więc nazwać stanem wzbudzonym (o wyższej energii), zaś $|2\rangle$ to stan podstawowy. Ta-ka dodatkowa interpretacja pozwala stwierdzić, że hamiltonian (40.62) opisuje oddziaływanie układu (który możemy nazwać atomem) dwupoziomowego z falą elektromagnetyczną. Rzeczywiście, znane w optyce kwantowej tzw. optyczne równania Blocha, opisujące oddziaływanie atomu dwupoziomowego z monochromatyczną falą świetlną wynikają z hamiltonianu o identycznej formalnej postaci. Oczywiście sens fizyczny optycznych równań Blocha (i odpo-wiednich parametrów w nich występujących) jest zu-pełnie inny. Tym niemniej formalna (matematyczna) postać równań pozostaje taka sama.

40.4.3 Równanie Schrödingera

Celem naszych rozważań jest zbadanie ewolucji stanu spinowego $|\chi(t)\rangle$ pod wpływem pola magnetycznego (40.58). Szukać więc będziemy rozwiązań równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = \hat{H} |\chi(t)\rangle, \quad (40.66)$$

gdzie \hat{H} jest hamiltonianem (40.62). Rozwiązań mają spełniać warunek początkowy, zadany w ogólny sposób

$$|\chi(0)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(0) \\ \chi_2(0) \end{pmatrix}, \quad (40.67)$$

gdzie $\chi_j(t_0)$ są liczbami zespolonymi, spełniającymi warunek normowania, to jest

$$\langle \chi(0) | \chi(0) \rangle = |\chi_1(0)|^2 + |\chi_2(0)|^2 = 1. \quad (40.68)$$

Równanie Schrödingera z hamiltonianem (40.62) przybiera postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix}, \quad (40.69)$$

równoważną następującemu układowi równań

$$i \frac{d\chi_1(t)}{dt} = \frac{\omega_0}{2} \chi_1(t) + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} \chi_2(t) \quad (40.70a)$$

$$i \frac{d\chi_2(t)}{dt} = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} \chi_1(t) - \frac{\omega_0}{2} \chi_2(t). \quad (40.70b)$$

Oczywiście funkcje $\chi_1(t)$ oraz $\chi_2(t)$ interpretujemy jako amplitudy prawdopodobieństwa tego, że odpowiednio spin jest "w góre" lub "w dół". Równie dobrze możemy mówić, że $\chi_1(t)$ to amplituda prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie wzbudzonym (górnym), zaś $\chi_2(t)$ – w stanie podstawowym (dolnym). Właśnie układ równań jest, w optyce kwantowej, zwany optycznymi równaniami Blocha (bez efektów tłumienia – dysypacji).

Pierwszy etap rozwiązania

Będziemy teraz rozwiązywać powyższy układ równań przy uwzględnieniu warunku początkowego (40.67). Układ (40.70) jest układem sprzężonych równań różniczkowych pierwszego rzędu z zależnymi od czasu współczynnikami. Rozwiązań można poszukiwać różnymi metodami. Przedstawimy tu jedną z kilku możliwości.

Pierwszy krok rozwiązania polega na pozbyciu się zależności od czasu we współczynnikach w prawych stronach równań. W tym celu oznaczamy

$$\begin{aligned} \chi_1(t) &= e^{-i\omega t/2} C_1(t) \\ \chi_2(t) &= e^{i\omega t/2} C_2(t), \end{aligned} \quad (40.71)$$

gdzie $C_j(t)$ są nowymi, poszukiwanymi funkcjami czasu. Warunki początkowe dla tych funkcji (wynikające z relacji (40.67)) są oczywiste

$$C_k(0) = \chi_k(0), \quad k = 1, 2, \quad (40.72)$$

i spełniają warunek $|C_1(0)|^2 + |C_2(0)|^2 = 1$. W dalszych rozważaniach pisząc amplitudy $C_k(t)$ na ogół będziemy opuszczać argument, jest on bowiem oczywisty.

Podstawiając wyrażenia (40.71) do równań (40.70) otrzymujemy

$$\frac{\omega}{2} e^{-i\omega t/2} C_1 + ie^{-i\omega t/2} \dot{C}_1 = \frac{\omega_0}{2} e^{-i\omega t/2} C_1 + \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t/2} C_2 \quad (40.73a)$$

$$-\frac{\omega}{2} e^{i\omega t/2} C_2 + ie^{i\omega t/2} \dot{C}_2 = \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t/2} C_1 - \frac{\omega_0}{2} e^{i\omega t/2} C_2. \quad (40.73b)$$

Dzięki podstawieniu (40.71) czynniki wykładnicze się skracają, współczynniki po prawych stronach stają się niezależne od czasu. Porządkując, dostajemy

$$\begin{aligned} i \dot{C}_1 &= \frac{\omega_0 - \omega}{2} C_1 + \frac{\omega_1}{2} C_2 \\ i \dot{C}_2 &= \frac{\omega_1}{2} C_1 - \frac{\omega_0 - \omega}{2} C_2. \end{aligned} \quad (40.74)$$

Wprowadzamy teraz pożyteczne oznaczenie

$$\Delta = \omega - \omega_0 \quad (40.75)$$

i układ równań (40.74) zapisujemy w postaci

$$\dot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} C_1 - \frac{i\omega_1}{2} C_2 \quad (40.76a)$$

$$\dot{C}_2 = -\frac{i\omega_1}{2} C_1 - \frac{i\Delta}{2} C_2. \quad (40.76b)$$

Otrzymane równania są nadal sprzężone, lecz ich współczynniki są już niezależne od czasu.

Drugi etap rozwiązywania

Jak wspominaliśmy, układ równań (40.76) można rozwiązywać na różne sposoby. Metoda przedstawiona tutaj polega na sprowadzeniu układu dwóch równań pierwszego rzędu do jednego równania drugiego rzędu. Zróżniczkujmy więc równanie (40.76a) względem czasu. Otrzymujemy

$$\ddot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} \dot{C}_1 - \frac{i\omega_1}{2} \dot{C}_2. \quad (40.77)$$

Za pomocą równania (40.76a) eliminujemy pochodną \dot{C}_2 i otrzymujemy

$$\ddot{C}_1 = \frac{i\Delta}{2} \dot{C}_1 - \frac{\omega_1^2}{4} C_1 + \frac{i\Delta}{2} \cdot \frac{i\omega_1}{2} C_2. \quad (40.78)$$

Ostatni czynnik może być łatwo zastąpiony za pomocą równania (40.76a), wobec czego dostajemy

$$\ddot{C}_1 = - \frac{\omega_1^2}{4} C_1 - \frac{\Delta^2}{4} C_1. \quad (40.79)$$

Tym samym układ równań drugiego rzędu (40.76) sprowadziliśmy do jednego równania drugiego rzędu. Wprowadzając oznaczenie

$$\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2}, \quad (40.80)$$

równanie dla amplitudy C_1 zapisujemy w postaci

$$\ddot{C}_1 + \frac{1}{4}\Omega^2 C_1 = 0. \quad (40.81)$$

Jest to równanie typu "oscylatora harmonicznego", a więc jego rozwiązań jest natychmiastowe

$$C_1(t) = A \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + B \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.82)$$

gdzie Stałe A i B zależą od warunków początkowych. Ich obliczeniem zajmiemy się później, po wyliczeniu amplitudy $C_2(t)$. Amplitudę tę wyznaczamy z równania (40.76a)

$$\frac{i\omega_1}{2} C_2 = \frac{i\Delta}{2} C_1 - \dot{C}_1 \quad (40.83)$$

Podstawiając rozwiązań (40.82) i dokonując prostych przekształceń otrzymamy

$$C_2(t) = \frac{\Delta A - i\Omega B}{\omega_1} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta B + i\Omega A}{\omega_1} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (40.84)$$

Podsumowując ten etap obliczeń wypiszmy uzyskane amplitudy

$$C_1(t) = A \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + B \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (40.85a)$$

$$C_2(t) = \frac{\Delta A - i\Omega B}{\omega_1} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta B + i\Omega A}{\omega_1} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.85b)$$

zaś stałe A i B musimy wyznaczyć z warunków początkowych.

Trzeci (ostatni) etap rozwiązania

Rozwiązań (40.85) w chwili początkowej muszą spełniać układ równań

$$C_1(0) = B \quad (40.86a)$$

$$C_2(0) = \frac{\Delta B + i\Omega A}{\omega_1}. \quad (40.86b)$$

Rozwiązań tego układu równań jest proste. Wyniki są następujące

$$A = i \frac{\Delta C_1(0) - \omega_1 C_2(0)}{\Omega} \quad (40.87a)$$

$$B = C_1(0). \quad (40.87b)$$

Trzeba teraz podstawić obliczone stałe A i B do rozwiązań (40.85). Po dość elementarnych przekształceniach otrzymujemy

$$C_1(t) = C_1(0) \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{i}{\Omega} [\Delta C_1(0) - \omega_1 C_2(0)] \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.88a)$$

$$C_2(t) = C_2(0) \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - \frac{i}{\Omega} [\omega_1 C_1(0) + \Delta C_2(0)] \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right). \quad (40.88b)$$

Zebranie wyników

Rozwiązanie równania Schrödingera (40.66) z hamiltonianem (40.62) dane jest przez spinor

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix}. \quad (40.89)$$

Podstawiając amplitudy (40.88) do równań (40.71) i uwzględniając warunki początkowe (40.72) otrzymujemy

$$\chi_1(t) = \chi_1(0) e^{-i\omega t/2} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{i}{\Omega} [\Delta \chi_1(0) - \omega_1 \chi_2(0)] e^{-i\omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \quad (40.90a)$$

$$\chi_2(t) = \chi_2(0) e^{i\omega t/2} \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - \frac{i}{\Omega} [\omega_1 \chi_1(0) + \Delta \chi_2(0)] e^{i\omega t/2} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.90b)$$

gdzie obowiązują oznaczenia (40.60), a także

$$\Delta = \omega - \omega_0, \quad \Omega = \sqrt{\Delta^2 + \omega_1^2}. \quad (40.91)$$

Formuły powyższe stanowią ścisłe rozwiązywanie równania Schrödingera dla spinu 1/2 oddziałującego z polem magnetycznym (40.58). Liczby $\chi_1(0)$ i $\chi_2(0)$ są składowymi dowolnego, unormowanego stanu początkowego spinu.

Bezpośrednim rachunkiem (choć jest to dość żmudne) można sprawdzić, że uzyskane rozwiązanie jest unormowane, tzn. że dla dowolnej chwili czasu $t > 0$ mamy

$$\langle \chi(t) | \chi(t) \rangle = |\chi_1(t)|^2 + |\chi_2(t)|^2 = 1. \quad (40.92)$$

Nie jest to stwierdzenie nieoczekiwane, bowiem wiadomo, że równanie Schrödingera nie zmienia normy wektora stanu. Ogólne rozwiązania posłużą nam do dyskusji pewnych przypadków szczególnych.

40.4.4 Pole statyczne. Precesja Larmora

Przypadek pola statycznego odpowiada nieobecności fali elektromagnetycznej, co otrzymamy wybierając w (40.58) $B_1 = 0$ i $\omega = 0$ (oczywiście także $\omega_1 = 0$). Zgodnie z oznaczeniami (40.91) mamy wtedy $\Delta = -\omega_0$ oraz $\Omega = \omega_0$. Ogólne rozwiązania (40.90) redukują się wówczas do (dla prostoty kładziemy $t_0 = 0$)

$$\chi_1(t) = \chi_1(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_0 t\right) - i \chi_1(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_0 t\right) = \chi_1(0) e^{-i\omega_0 t/2}, \quad (40.93a)$$

$$\chi_2(t) = \chi_2(0) \cos\left(\frac{1}{2}\omega_0 t\right) + i \chi_2(0) \sin\left(\frac{1}{2}\omega_0 t\right) = \chi_2(0) e^{i\omega_0 t/2}. \quad (40.93b)$$

Określmy teraz (do tej pory dowolny) stan początkowy. Przyjmijmy, że odpowiada on spinowi "w góre" wzdłuż osi $\vec{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, a więc według (40.34) ma postać

$$|\chi(0)\rangle = |+\rangle_{\vec{n}} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\varphi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (40.94)$$

Wobec tego, z powyższych równań stan spinowy w polu statycznym dany jest jako

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i(\varphi+\omega_0 t)/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix}. \quad (40.95)$$

Stan początkowy jest to stan, który (z prawdopodobieństwem 1) odpowiada rzutowi spinu na oś \vec{n} równemu $+\frac{1}{2}\hbar$. Stan $|\chi(t)\rangle$ zaś odpowiada sytuacji, gdy kierunek $\vec{n}(t)$ staje się zależny od czasu poprzez zmienne w czasie kąty

$$\theta(t) = \theta = \text{const.}, \quad \varphi(t) = \varphi + \omega_0 t. \quad (40.96)$$

Możemy więc powiedzieć, że rzut spinu na chwilową oś $\vec{n}(t)$ zawsze (z prawdopodobieństwem 1) wynosi $\frac{1}{2}\hbar$. Oś $\vec{n}(t)$ wiruje wokół osi z po tworzącej stożka o kącie rozwarcia równym 2θ , z prędkością kątową wynoszącą ω_0 . A więc badany spin dokonuje precesji wokół osi z – jest to właśnie kwantowa precesja Larmora. Nietrudno sprawdzić, że w tej sytuacji rzut spinu na oś z jest stałą ruchu

$$\begin{aligned} \langle \chi(t) | S_z | \chi(t) \rangle &= (\chi_1^*(t), \chi_2^*(t)) \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\hbar \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} (|\chi_1(t)|^2 - |\chi_2(t)|^2) = \frac{\hbar}{2} [\cos^2(\frac{1}{2}\theta) - \sin^2(\frac{1}{2}\theta)] \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos \theta = \text{const.}, \end{aligned} \quad (40.97)$$

co ewidentnie nie zależy od czasu. Fakt ten wynika także stąd, że w polu statycznym mamy hamiltonian $\hat{H} = \omega_0 S_z$. Operator S_z komutuje z hamiltonianem, czyli rzeczywiście musi być stałą ruchu – jego wartość oczekiwana nie zależy od czasu, tak jak to otrzymaliśmy z bezpośrednich obliczeń. Analogicznie pokażemy, że

$$\langle \chi(t) | S_x | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos(\varphi + \omega_0 t), \quad (40.98a)$$

$$\langle \chi(t) | S_y | \chi(t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin(\varphi + \omega_0 t). \quad (40.98b)$$

A zatem wartości oczekiwane rzutu spinu na osie x i y są jawnie zależne od czasu. Wirują one wokół osi z z prędkością kątową ω_0 . W czasie długotrwałych pomiarów wartości te zwykle uśredniają się do zera.

40.4.5 Oscylacje Rabiego

Wracamy do dyskusji ogólnych rozwiązań (40.90). Dyskusję tę możemy prowadzić w języku spinu "w góre" albo "w dół" lub też możemy mówić o stanach podstawowym $|2\rangle$ i podstawowym $|1\rangle$. Wybierzemy tutaj tę drugą możliwość. Dla uproszczenia dyskusji przyjmiemy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie podstawowym $|2\rangle$. Odpowiada to przyjęciu, że

$$|\chi(0)\rangle = \begin{pmatrix} \chi_1(0) \\ \chi_2(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (40.99)$$

W takim przypadku z formuł (40.90) dla chwil późniejszych mamy

Łatwo obliczymy prawdopodobieństwa tego, że układ jest w stanie wzbudzonym $|1\rangle$ lub w stanie podstawowym $|2\rangle$

$$P_e(t) = P_1(t) = |\chi_1(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.100a)$$

$$P_g(t) = P_2(t) = |\chi_2(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) + \frac{\Delta^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\Omega t\right), \quad (40.100b)$$

gdzie indeks "e" oznacza stan wzbudzony (ang. *excited*) zaś "g" odnosi się do stanu podstawowego (ang. *ground*). Ze względu na zależność $\Omega^2 = \Delta^2 + \omega_1^2$, łatwo widać, że

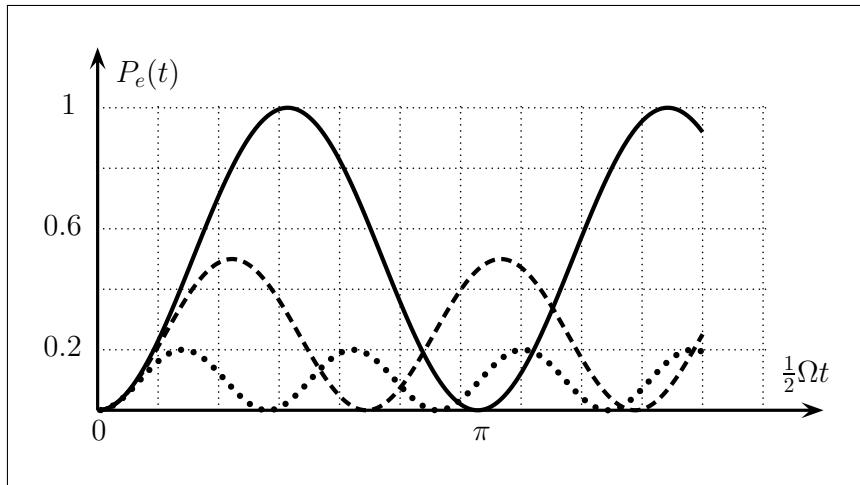
$$P_e(t) + P_g(t) = 1, \quad (40.101)$$

jak być powinno. Nietrudno jest przedyskutować przebieg zjawisk w układzie dwupoziomowym. Przede wszystkim zauważmy, że statyczne pole \vec{B}_0 powoduje energetyczne rozszczepienie stanów, a więc kreuje układ dwupoziomowy. Z drugiej strony, pole fali powoduje oscylacje prawdopodobieństw. Gdyby to pole było nieobecne ($\vec{B}_1 = 0, \omega_1 = 0$) wówczas mielibyśmy $P_e(t) = 0, P_g(t) = 1$ i układ pozostaje w stanie podstawowym. W języku spinu możemy powiedzieć, że w takiej sytuacji zachodzi precesja Larmora. Oba pola odgrywają istotne, choć zupełnie inne role.

Przedyskutujmy przebieg czasowy prawdopodobieństw (40.100). Prawdopodobieństwo wzbudzenia $P_e(t)$ przyjmuje minimalną wartość zero w chwilach $\frac{1}{2}\Omega t'_n = n\pi$, ($n = 0, 1, 2, \dots$). chwilach tych prawdopodobieństwo obsadzenia stanu dolnego jest maksymalne i równe jedności. Natomiast w chwilach $\frac{1}{2}\Omega t''_n = \frac{1}{2}\pi + n\pi$, ($n = 0, 1, 2, \dots$), $P_e(t''_n)$ osiąga wartość maksymalną równą ω_1^2/Ω^2 , natomiast $P_g(t''_n)$ ma wtedy wartość minimalną równą Δ^2/Ω^2 . Prawdopodobieństwa oscylują sinusoidalnie – efekt te zwany jest oscylacjami Rabiego, zaś Ω to tzw. częstotliwość Rabiego.

Badając oscylacje Rabiego mamy do dyspozycji aż trzy parametry:

- $\omega_0 \sim B_0$, kontrolujemy poprzez zmiany wartości indukcji B_0 pola statycznego;
- $\omega_1 \sim B_1$, zmieniamy dopasowując amplitudę (natężenie) fali elektromagnetycznej;
- ω – częstotliwość fali można dostrajać regulując generator fal.



Rys. 40.2: Przykłady oscylacji Rabiego – prawdopodobieństwo znalezienia spinu "w góre". Linia kropkowana: $|\Delta| = 2\omega_1$; linia przerywana: $|\Delta| = \omega_1$; linia ciągła – rezonans: $|\Delta| = 0$. Omówienie i dyskusja w tekście.

Dopasowując te parametry możemy kontrolować $\Delta = \omega - \omega_0$ oraz $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2}$, a co za tym idzie możemy kontrolować przebieg oscylacji Rabiego. W przypadku spinu w polu magnetycznym zazwyczaj najłatwiej jest kontrolować ω_0 , bowiem pole statyczne jest zwykle wytwarzane za pomocą elektromagnesu. Regulując natężenie prądu możemy łatwo zmieniać wartość indukcji B_0 . Nietrudno jest też zmieniać częstotliwość ω fali elektromagnetycznej (techniki radiowe są dobrze opanowane). W przypadku układu (atomu) dwupoziomowego, częstotliwość ω_0 jest na ogół określona przez własności układu (strukturę poziomów energetycznych). Nadal jednak pozostaje możliwość manipulacji amplitudą i częstotliwością fali.

Rysunek 40.2 przedstawia trzy przypadki oscylacji Rabiego. Przypadki te odpowiadają trzem wartościom $\Delta = \omega - \omega_0$, które realizujemy dostrajając częstotliwości ω_0 i/lub ω . Zwróćmy uwagę, że nasze rezultaty nie zależą od znaku rozstrojenia Δ .

- W pierwszym przypadku przyjmujemy $|\Delta| = 2\omega_1$. A zatem z (40.101) mamy wówczas

$$P_e^{(1)}(t) = \frac{1}{5} \sin^2 \left(\frac{\sqrt{5}}{2} \omega_1 t \right). \quad (40.102)$$

Częstotliwość Rabiego $\Omega = \sqrt{5} \omega_1$ jest stosunkowo duża, lecz maksymalna wartość prawdopodobieństwa znalezienia spinu w stanie "w góre" wynosi tylko 0.2.

- Drugi przypadek odpowiada $|\Delta| = \omega_1$. Z (40.101) wynika teraz, że

$$P_e^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \omega_1 t \right). \quad (40.103)$$

Częstotliwość Rabiego $\Omega = \sqrt{2} \omega_1$ jest już mniejsza, ale za to maksymalna wartość prawdopodobieństwa znalezienia spinu w stanie "w góre" wzrosła i wynosi 0.5.

- Trzeci przypadek przedstawiony na rysunku 40.2 jest przypadkiem rezonansowym, to znaczy $\omega_0 = \omega$, więc $\Delta = 0$. W tej sytuacji z (40.101) mamy

$$P_e^{(rez)}(t) = \sin^2\left(\frac{1}{2}\omega_1 t\right). \quad (40.104)$$

Częstość Rabiego $\Omega = \omega_1$ jest najmniejsza, ale prawdopodobieństwo znalezienia spinu w stanie "w góre" osiąga maksymalną możliwą wartość równą 1.

Oscylacje Rabiego (przejścia $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ z określonym prawdopodobieństwem) wiążą się ze zmianami energii układu (np. ze zmianami energii spinowego momentu magnetycznego w polu statycznym \vec{B}_0). Energia do tego konieczna pochodzi z fali elektromagnetycznej "niosącej" zmienne pole $\vec{B}_1(t)$. Przejście $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ (wzbudzenie, czy też wzrost energii spinu) wymaga pochłonięcia fotonu o energii $\hbar\omega_0$. Odwrotnie, przejście $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ odpowiada emisji fotonu do pola fali. Procesy te są trudne do wykrycia, bowiem obecność fotonu może oznaczać zarówno to, że nastąpiła najpierw absorpcja, a potem emisja, jak i to, że nic nie zaszło (nie było absorpcji i foton przeleciał przez układ bez oddziaływania). W przeciągu dłuższego czasu procesy absorpcji i emisji powodują powstanie stanu dynamicznej równowagi – tyle samo fotonów jest pochłoniętych co wyemitowanych. Bilans jest zerowy. W przypadku spinu, oscylacje Rabiego wymuszane odpowiednio dobraną falą elektromagnetyczną (spolaryzowaną kołowo, o częstościach radiowych) leżą u podstaw tak zwanego rezonansu magnetycznego (NMR, ang *nuclear magnetic resonance*). W przypadku atomu dwupoziomowego fala elektromagnetyczna ma na ogół częstotliwość z zakresu widzialnego (lub okolic). Oscylacje Rabiego to procesy absorpcji i emisji światła. Bardziej szczegółowa analiza należy jednak do zakresu optyki kwantowej.

Przedstawiona tu teoria oscylacji Rabiego jest uproszczona i nie do końca opisuje faktyczny przebieg zjawiska. Zasadniczą przyczyną jest to, że układ dwupoziomowy (spin) oddziaływa również z otoczeniem, a oddziaływanie tego w żaden sposób nie uwzględniliśmy. Oddziaływanie takie zakłóca przebieg oscylacji i wymusza przejścia "spontaniczne" $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ – emisję. Emisja spontaniczna jest niezależna od wpływu padającej fali $\vec{B}_1(t)$. Wyemitowane spontanicznie fotony są inne niż te z fali padającej – mają inny kierunek propagacji i ich detekcja jest stosunkowo łatwa. Dlatego też oddziaływanie z otoczeniem, choć komplikuje opis teoretyczny, jest pozytyczne w praktyce.

40.4.6 Widmo Mollowa

W dalszej dyskusji skoncentrujemy uwagę na atomie dwupoziomowym w polu fali elektromagnetycznej (światła). Zdefiniujmy atomowy moment dipolowy

$$\hat{\vec{\mu}} = \vec{\mu}_{12} (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \quad (40.105)$$

Operator ten nie ma elementów diagonalnych bowiem z definicji mamy

$$\vec{\mu}_{ij} = \int d^3r \psi_i^*(\vec{r}) e \vec{r} \psi_j(\vec{r}), \quad (40.106)$$

gdzie $i, j = 1, 2$. Elementy diagonalne ($i = j$) znikają, ponieważ funkcja falowa ma określoną parzystość, zatem w przypadku diagonalnym funkcja podcałkowa jest nieparzysta i całka daje zero. To wyjaśnia kształt operatora w relacji (40.105). Z przeprowadzonej uprzednio dyskusji wiemy, że w atomie dwupoziomowym poddanym działaniu fali świetlnej zachodzą oscylacje Rabiego. Sensowne jest założenie, że atom w chwili początkowej był w stanie podstawowym. Amplitudy znalezienia atomu w stanie wzbudzonym $|1\rangle$ i podstawowym $|2\rangle$ dane są wtedy formułami (40.100). Możemy więc bez trudu obliczyć wartość oczekiwana atomowego momentu dipolowego. Zanim do tego przejdziemy, zauważmy że

$$|1\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (1, 0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (40.107a)$$

$$|2\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (0, 1) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (40.107b)$$

Wartość oczekiwana atomowego momentu dipolowego to

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mu} \rangle &= \vec{\mu}_{12} \langle \chi(t) | \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} | \chi(t) \rangle \\ &= \vec{\mu}_{12} [\chi_1^*(t)\chi_2(t) + \chi_1(t)\chi_2^*(t)] \end{aligned} \quad (40.108)$$

Na podstawie relacji (40.100) obliczamy

$$\chi_1^*\chi_2 = \frac{i\omega_1}{\Omega} e^{i\omega t} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \left[\cos\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) - \frac{i\Delta}{\Omega} \sin\left(\frac{1}{2}\Omega t\right) \right]. \quad (40.109)$$

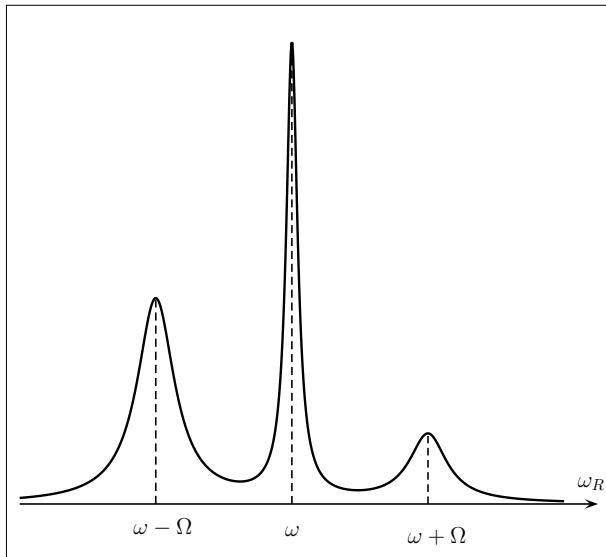
Zapisując funkcje trygonometryczne za pomocą funkcji wykładniczych, po wymnożeniu otrzymujemy

$$\begin{aligned} \chi_1^*\chi_2 &= \frac{\omega_1}{2\Omega} e^{i\omega t} \left[\frac{\Delta}{\Omega} e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{\Omega}\right) e^{i(\omega+\Omega)t} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{\Omega}\right) e^{i(\omega-\Omega)t} \right]. \end{aligned} \quad (40.110)$$

Nietrudno teraz podstawić wyrażenie (40.110) do wzoru (40.108). W ten sposób otrzymujemy wartość oczekiwana

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mu} \rangle &= \vec{\mu}_{12} \left(\frac{\omega_1}{\Omega} \right) \left\{ \frac{\Delta}{\Omega} \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta}{\Omega}\right) \cos[(\omega + \Omega)t] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta}{\Omega}\right) \cos[(\omega - \Omega)t] \right\}. \end{aligned} \quad (40.111)$$

Widzimy więc, że oscylacje atomowego momentu dipolowego są złożone. Pierwszy człon to drgania z częstością ω równą częstości fali padającej. Pozostałe dwa przyczynki to drgania z częstością przesuniętą o częstość Rabiego, tak w kierunku niebieskim $\omega_1 = \omega + \Omega$, jak i w kierunku czerwonym $\omega_2 = \omega - \Omega$.



Rys. 40.3: Widmo Mollowa - typowy przykład.

Jak wiadomo z elektrodynamiki drgający dipol jest źródłem promieniowania o częstotliwości równej częstotliwości oscylacji dipola. Na podstawie formuły (40.111) oczekujemy, że badany dipol będzie emitować fale elektromagnetyczne o częstotliwościach ω , $\omega + \Omega$ oraz $\omega - \Omega$. Innymi słowy oczekujemy, że widmo promieniowania atomu składać się będzie z trzech linii widmowych. Nasza analiza prowadzi do linii monochromatycznych. Nie uwzględniliśmy jednak emisji spontanicznej, która prowadzi do poszerzenia linii widmowych. Rysunek 40.3 przedstawia tu przykładowy wykres takiego (poszerzonego) widma. Takie trójpikowe widmo promieniowania atomu dwu[poziomowego] bywa nazywane widmem Mollowa. Pełne wyjaśnienie kształtu i własności widma Mollowa wychodzi poza zakres tematyki tego wykładu. Warto jednak wiedzieć, że efekt powstawania trzy pikowego jest możliwy, co zresztą zostało potwierdzone doświadczalnie.

40.5 Pewne własności macierzy Pauliego

Lemat 40.1 *Macierze Pauliego spełniają relacje*

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos \beta + i \sigma_k \sin \beta, \quad k = 1, 2, 3, \quad \beta \in \mathbb{C}. \quad (40.112)$$

Dowód. Funkcja operatora jest zdefiniowana przez rozwinięcie w szereg

$$e^{i\beta\sigma_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_k)^n}{n!} \quad (40.113)$$

Korzystamy z faktu, że liczba β komutuje z dowolnymi macierzami i rozdzielimy szereg

na część parzystą i nieparzystą

$$\begin{aligned} e^{i\beta\sigma_k} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_k)^{2n}}{(2n)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\beta\sigma_k)^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (\sigma_k^2)^n \frac{(-1)^n \beta^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_k (\sigma_k^2)^n \frac{(-1)^n \beta^{2n+1}}{(2n+1)!}. \end{aligned} \quad (40.114)$$

bowiem $i^{2n} = (-1)^n$. Ponieważ $\sigma_k^2 = 1$, więc

$$e^{i\beta\sigma_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{2n}}{(2n)!} + i \sigma_k \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{2n+1}}{(2n+1)!}. \quad (40.115)$$

Rozpoznajemy rozwinięcia cosinusa i sinusa, a więc otrzymujemy

$$e^{i\beta\sigma_k} = \cos \beta + i \sigma_k \sin \beta, \quad (40.116)$$

co było do wykazania. ■

Lemat 40.2 *Dla macierzy Pauliego zachodzi następująca relacja*

$$e^{i\beta\sigma_k} \sigma_j e^{-i\beta\sigma_k} = \begin{cases} \sigma_j, & \text{gdy } j = k, \\ \sigma_j \cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta), & \text{gdy } j \neq k, \end{cases} \quad (40.117)$$

gdzie $\beta \in \mathbb{C}$ oraz $j, k = 1, 2, 3$. Zauważmy, że choć indeks k pojawia się po lewej stronie równości, to jednak nie ma tu sumowania względem tego wskaźnika.

Dowód. Posługując się poprzednim lematem lewą stronę tezy zapisujemy w postaci

$$\mathcal{L}_{jk} = (\cos \beta + i \sigma_k \sin \beta) \sigma_j (\cos \beta - i \sigma_k \sin \beta), \quad (40.118)$$

gdzie skorzystaliśmy z parzystości cosinusa i nieparzystości sinusa. Wymnażając prawą stronę pamiętamy, że macierze Pauliego nie komutują, musimy więc przestrzegać ich kolejności. Zatem mamy

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{jk} &= \sigma_j \cos^2 \beta + i \sigma_k \sigma_j \sin \beta \cos \beta - i \sigma_j \sigma_k \sin \beta \cos \beta \\ &\quad + \sigma_k \sigma_j \sigma_k \sin^2 \beta. \end{aligned} \quad (40.119)$$

Korzystamy z określenia komutatora

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{jk} &= \sigma_j \cos^2 \beta + ([\sigma_k, \sigma_j] + \sigma_j \sigma_k) \sigma_k \sin^2 \beta \\ &\quad + i [\sigma_k, \sigma_j] \sin \beta \cos \beta. \end{aligned} \quad (40.120)$$

Ponieważ $\sigma_k^2 = 1$, więc dostajemy

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{jk} &= \sigma_j + [\sigma_k, \sigma_j] \sigma_k \sin^2 \beta + i [\sigma_k, \sigma_j] \sin \beta \cos \beta \\ &= \sigma_j + 2i \varepsilon_{kjp} \sigma_p \sigma_k \sin^2 \beta - 2 \varepsilon_{kjm} \sigma_m \sin \beta \cos \beta \\ &= \sigma_j + 2i \varepsilon_{kjp} \sigma_p \sigma_k \sin^2 \beta + \varepsilon_{jkm} \sigma_m \sin(2\beta). \end{aligned} \quad (40.121)$$

Trzeci człon jest taki jak w tezie. Pozostaje zbadać drugi, przy czym iloczyn $\sigma_p \sigma_k$ wyrażamy za pomocą relacji (18.25)

$$\begin{aligned} 2i\varepsilon_{kpj}\sigma_p\sigma_k\sin^2\beta &= 2i\varepsilon_{kpj}(\delta_{pk} + i\varepsilon_{pkm}\sigma_m)\sin^2\beta \\ &= 2i(\varepsilon_{kjk} + i\varepsilon_{kpj}\varepsilon_{pkm}\sigma_m)\sin^2\beta. \end{aligned} \quad (40.122)$$

Oczywiście $\varepsilon_{kjk} \equiv 0$, wobec czego mamy dalej dla tego składnika

$$\begin{aligned} 2i\varepsilon_{kpj}\sigma_p\sigma_k\sin^2\beta &= -2\varepsilon_{pkj}\varepsilon_{pkm}\sigma_m\sin^2\beta \\ &= -2(\delta_{kk}\delta_{jm} - \delta_{kj}\delta_{km})\sigma_m\sin^2\beta. \end{aligned} \quad (40.123)$$

Przypominamy teraz, że po lewej stronie tezy (a zatem i po prawej) nie ma sumowania względem indeksu k . Wobec tego w kolejnym kroku

$$\begin{aligned} 2i\varepsilon_{kpj}\sigma_p\sigma_k\sin^2\beta &= -2(\delta_{jm} - \delta_{jk}\delta_{km})\sigma_m\sin^2\beta \\ &= -2\sigma_j\sin^2\beta + 2\delta_{jk}\sigma_k\sin^2\beta. \end{aligned} \quad (40.124)$$

Wyrażenie (40.124) to drugi składnik wzoru (40.121), a więc po podstawieniu mamy

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j - 2\sigma_j\sin^2\beta + 2\delta_{jk}\sigma_k\sin^2\beta + \varepsilon_{jkm}\sigma_m\sin(2\beta). \quad (40.125)$$

Rozważmy teraz dwa przypadki. Najpierw weźmy $j = k$. Wtedy $\delta_{jk} = 1$, drugi i trzeci człon się znoszą. Ponadto $\varepsilon_{kkm} \equiv 0$, więc i czwarty nie daje wkładu. A zatem dla $j = k$ z (40.125) wynika

$$\mathcal{L}_{jk} = \sigma_j, \quad (40.126)$$

co dowodzi pierwszej części tezy. Natomiast dla $j \neq k$ mamy $\delta_{jk} = 0$, więc trzeci człon w (40.125) znika. Z elementarnej trygonometrii wynika więc

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{jk} &= \sigma_j - 2\sigma_j\sin^2\beta + \varepsilon_{jkm}\sigma_m\sin(2\beta) \\ &= \sigma_j\cos(2\beta) + \varepsilon_{jkm}\sigma_m\sin(2\beta), \end{aligned} \quad (40.127)$$

co kończy dowód. ■

* * * * *

Rozdział 41

Dodawanie momentów pędu

41.1 Dodawanie całkowitego i połówkowego momentu pędu

Rozważania na temat składania dwóch momentów pędu przeprowadzone w rozdziale 19 (gdzie końcowe wnioski są jednak słuszne ogólnie), tak naprawdę dotyczyły składania całkowitych lub połówkowych momentów pędu. Tutaj uzupełnimy je analizując sytuację gdy j_1 jest całkowite zaś $j_2 = (2g+1)/2$ jest połówkowe ($g \geq 0$, całkowite). Jak wiadomo, w tej sytuacji liczby kwantowe J numerujące wektory bazy sprzężonej są połówkowe. Oczywiście sensownie jest przyjąć $j_1 \geq 1$. Jeśli bowiem $j_1 = 0$ to mamy przypadek trywialny.

W rozdziale 19 stwierdziliśmy, że całkowity moment pędu J przyjmuje maksymalną wartość $J_{max} = j_1 + j_2$. Wynikło to z analizy azymutalnych liczb m_1 i m_2 . Oczywiście w aktualnym tu przypadku rozumowanie to pozostaje w mocy. Następnie (w rozdz. (19)) żądaliśmy równoliczności bazy niesprzężonej $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ i bazy sprzężonej $|j_1 j_2; JM\rangle$. W rezultacie wyliczyliśmy, że $J_{min} = |j_1 - j_2|$. Celem prowadzonych tu obliczeń jest wykazanie, że wniosek dotyczący wartości J_{min} jest także słuszny, gdy składamy momenty pędu całkowity i połówkowy. Nasze rozumowanie będzie przebiegać podobnie. Najpierw wykażemy prawdziwość relacji analogicznych do lematów (19.49) i (19.50), a następnie wykorzystamy warunek równoliczności baz.

Zanim przejdziemy dalej, zauważmy, że zgodnie z wprowadzonymi powyżej określeniami wymiar przestrzeni stanów niesprzężonych lub sprzężonych wynosi

$$D = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = (2j_1 + 1) \left(2 \cdot \frac{2g + 1}{2} + 1 \right) = (2j_1 + 1)(2g + 2). \quad (41.1)$$

Wprowadźmy teraz następującą notację. Niech $k = (2n + 1)/2$ dla $n = 0, 1, 2, \dots$ będzie liczbą połówkową. Dalej, niech k zmienia się od $k = 1/2$ do $K = (2N + 1)/2$.

Lemat 41.1 *Dla liczb połówkowych określonych powyżej zachodzi następująca relacja*

$$\sum_{k=1/2}^K (2k + 1) = (N + 1)(N + 2). \quad (41.2)$$

Dowód. Korzystając z określeń mamy

$$\begin{aligned} \sum_{k=1/2}^K (2k+1) &= \sum_{n=0}^N \left(2 \frac{2n+1}{2} + 1 \right) = 2 \sum_{n=0}^N n + 2(N+1) \\ &= (N+1)(N+2), \end{aligned} \quad (41.3)$$

co było do pokazania. ■

Wiemy, że przy składaniu momentów pędu całkowitego i połówkowego liczby J_{min} oraz J_{max} są także połówkowe. Dlatego też (podobnie jak w lemaci (19.50)) napiszemy

$$J_{min} = \frac{2N_{min} + 1}{2}, \quad (N_{min} \geq 0), \quad J_{max} = \frac{2N_{max} + 1}{2}, \quad (N_{max} > N_{min}). \quad (41.4)$$

Badamy liczbę stanów (sprzężonych lub nie) wykorzystując uprzednio ustalenia notacyjne

$$D = \sum_{k=J_{min}}^{J_{max}} (2k+1) = \sum_{n=0}^{N_{max}} \left(2 \cdot \frac{2n+1}{2} + 1 \right) - \sum_{n=0}^{N_{min}-1} \left(2 \cdot \frac{2n+1}{2} + 1 \right) \quad (41.5)$$

I dalej, z lematu (41.3)

$$D = (N_{max} + 1)(N_{max} + 2) - N_{min}(N_{min} + 1). \quad (41.6)$$

Zidentyfikujmy teraz właściwe N_{max} . Wiemy, że w badanym przypadku

$$J_{max} = j_1 + j_2 = j_1 + \frac{2g+1}{2} = \frac{2(j_1 + g) + 1}{2}, \quad (41.7)$$

a stąd wynika, że $N_{max} = j_1 + g$. W warunku (41.5) po lewej uwzględniamy wartość wymiaru D (patrz (41.1)), a po prawej ustalone powyżej N_{max} . W ten sposób otrzymujemy równanie (zakładamy, że

$$(2j_1 + 1)(2g + 2) = (j_1 + g + 1)(j_1 + g + 2) - N_{min}(N_{min} + 1), \quad (41.8)$$

z którego chcemy wyznaczyć N_{min} . Po wykonaniu dość elementarnych działań otrzymujemy równanie

$$N_{min}(N_{min} + 1) = (j_1 - g)(j_1 - g - 1). \quad (41.9)$$

Jest to równanie kwadratowe względem N_{min} , z wyróżnikiem

$$\Delta = 1 + 4(j_1 - g)(j_1 - g - 1) = [2(j_1 - g) - 1]^2. \quad (41.10)$$

A więc rozwiązaniami są $(N_{min})_{1,2} = \frac{1}{2}[-1 \pm |2(j_1 - g) - 1|]$. Ponieważ musi być $N_{min} \geq 0$ więc odrzucając rozwiązanie ujemne, możemy napisać

$$N_{min} = \frac{|2(j_1 - g) - 1| - 1}{2}. \quad (41.11)$$

Ze względu na występowanie wartości bezwzględnej musimy postępować ostrożnie.

Po pierwsze, jeśli $j_1 = g$ to z (41.11) wynika, że $N_{min} = 0$. To zaś oznacza, zgodnie z (41.4), że $J_{min} = \frac{1}{2}$. Zauważmy jednak, że dla $j_1 - g = 0$ możemy napisać

$$J_{min} = \frac{1}{2} = \left| -\frac{1}{2} \right| = \left| \frac{2j_1 - 2g - 1}{2} \right| = \left| j_1 - \frac{2g + 1}{2} \right| = |j_1 - j_2|. \quad (41.12)$$

Po drugie, dla $(j_1 - g) > 0$ (całkowitego), z (41.11) mamy

$$N_{min} = \frac{2(j_1 - g) - 1 - 1}{2} = j_1 - g - 1. \quad (41.13)$$

Wówczas z (41.4) wynika

$$J_{min} = \frac{2(j_1 - g - 1) + 1}{2} = j_1 - \frac{2g + 1}{2} = j_1 - j_2 = |j_1 - j_2|. \quad (41.14)$$

Wreszcie, po trzecie, dla $(j_1 - g) < 0$ (całkowitego) z (41.11) otrzymujemy

$$N_{min} = \frac{|-2(g - j_1) - 1| - 1}{2} = g - j_1. \quad (41.15)$$

W tym przypadku, z (41.4) mamy

$$J_{min} = \frac{2(g - j_1) + 1}{2} = \frac{2g + 1}{2} - j_1 = j_2 - j_1 = |j_1 - j_2|. \quad (41.16)$$

Wnioski płynące z relacji (41.12), (41.14) oraz (41.16) są następujące.

Przy składaniu momentów pędu j_1 – całkowitego i $j_2 = \frac{1}{2}(2g + 1)$ baza sprzężona $|j_1 j_2; JM\rangle$ jest numerowana liczbą kwantową (połówkową) J , przy czym

$$J_{min} = |j_1 - j_2|, \quad J_{max} = J_1 + j_2. \quad (41.17)$$

Tak więc relacje (41.17) są słuszne w dowolnym przypadku składania dwóch momentów pędu (patrz rozdział 19).

41.2 Złożenie orbitalnego momentu pędu i spinu $1/2$

41.2.1 Przejście do bazy sprzężonej

W praktycznych zastosowaniach potrzebujemy często złożenia orbitalnego momentu pędu i spinu $1/2$. Rozważamy więc operator całkowitego momentu pędu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (41.18)$$

przy czym $l \geq 0$, zaś $s = \frac{1}{2}$. Problem z $l = 0$ jest trywialny, co zresztą dalej przedyskutujemy, bowiem dla tego przypadku mamy jedyną możliwość $J = s = \frac{1}{2}$, $M = m_s = \pm \frac{1}{2}$. Bez straty ogólności możemy więc przyjąć $l > 0$.

Chcemy skonstruować bazę sprzężoną za pomocą wektorów bazy niesprzężonej. Przypominamy, że liczby kwantowe $l > 0$ i $s = \frac{1}{2}$ są ustalone. Szukamy więc związków (patrz (19.80))

$$|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; JM\rangle = \sum_{m_l} \sum_{m_s} C_{l, m_l; \frac{1}{2}, m_s}^{JM} |l, m_l; \frac{1}{2}, m_s\rangle, \quad (41.19)$$

gdzie liczby kwantowe J oraz M są połówkowe. W sumie tej efektywnie są tylko dwa składniki. Wynika to stąd, że musi być spełniony warunek (19.84), który mówi, że nie znikają tylko te współczynniki Clebscha-Gordana (CG), dla których $M = m_1 + m_2 = m_l + m_s$. Ponieważ mamy tylko dwie możliwości $m_s = \pm \frac{1}{2}$, więc przy wybranym M (ustalonym po lewej stronie) automatycznie $m_l = M \pm \frac{1}{2}$. Wobec tego zamiast (41.19) piszemy

$$\begin{aligned} |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; JM\rangle &= C_{l, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}^{JM} |l, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \\ &+ C_{l, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{JM} |l, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.20)$$

Dla danych J i M mamy tylko dwa niezerowe współczynniki CG. Liczba J może przyjmować (co wynika z nierówności trójkąta) tylko dwie wartości $J = l \pm \frac{1}{2}$, więc problem sprowadza się do obliczenia czterech współczynników CG. Zmierzamy zatem do wypełnienia tabelki

$C_{l, m_l, \frac{1}{2}, m_s}^{JM}$	$j_1 = l$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$	$j_1 = l$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$
	$m_l = M - \frac{1}{2}$	$m_s = \frac{1}{2}$	$m_l = M + \frac{1}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$
$J = l + \frac{1}{2}, M$				
$J = l - \frac{1}{2}, M$				

(41.21)

Zanim przystąpimy do konstrukcji elementów tabeli, przypomnijmy zasadnicze warunki:

- liczby kwantowe $j_1 = l, j_2 = s = \frac{1}{2}$ są ustalone;
- J przyjmuje tylko dwie wartości: $J = l + \frac{1}{2}$ i $J = l - \frac{1}{2}$. Stąd wynika, że tabela ma tylko dwa wiersze.
- Wybierając M i wiedząc, że $m_s = \pm \frac{1}{2}$, automatycznie określamy $m_l = M \mp \frac{1}{2}$. Stąd mamy tylko dwie kolumny.

Fakty te wyczerpują dostępne parametry, a więc określają rozmiar poszukiwanej tabelki. Cztery wolne miejsca zajmą współczynniki CG, które będziemy teraz obliczać.

41.2.2 Obliczenia współczynników CG

A. Obliczenia dla $J = l + \frac{1}{2}$

Niech $J = l + \frac{1}{2}$. Maksymalne dopuszczalne M to $M = l + \frac{1}{2}$. Stan taki jest tylko jeden. Nietrudno więc dokonać utożsamienia wektorów bazy sprzężonej i niesprzężonej

$$|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle. \quad (41.22)$$

Po wybraniu stanu o określonym J i maksymalnym M będziemy stopniowo konstruować stany o malejących liczbach M . Metodę taką stosowaliśmy już w rozdz. 19 (np. formuła (19.63)). Podziałajmy więc na lewą stronę powyższej relacji operatorem obniżającym \hat{J}_- , a na prawą równym mu operatorem $\hat{L}_- + \hat{S}_-$. Badamy więc relację

$$\hat{J}_- |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l + \frac{1}{2}\rangle = (\hat{L}_- + \hat{S}_-) |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle. \quad (41.23)$$

Przypomnijmy zasadę (13.58b) działania operatora obniżającego

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle. \quad (41.24)$$

Zanim przejdziemy do dalszej dyskusji zauważmy, że przyjmujemy tu $\hbar = 1$ (i tak się skracia), a także dopasowujemy notację do aktualnych potrzeb. Za pomocą (41.24), z (41.23) dostajemy

$$\begin{aligned} & \sqrt{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - (l + \frac{1}{2})(l - \frac{1}{2})} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle = \\ & = \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} |l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ & + \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.25)$$

W wyniku elementarnych uproszczeń otrzymujemy

$$\begin{aligned} & |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle = \\ & = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ & + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.26)$$

Powtarzamy procedurę. Z lewej strony (41.26) działamy operatorem \hat{J}_- , a z prawej sumą $\hat{L}_- + \hat{S}_-$. Zwróćmy uwagę, że \hat{S}_- działając na stan $|l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle$ daje zero. Wobec tego, z (41.26) mamy dalej

$$\begin{aligned} & \hat{J}_- |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle = \\ & = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \hat{L}_- |l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ & + \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \hat{S}_- |l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ & + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \hat{L}_- |l, m_l = l; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.27)$$

Wiemy, jak działają operatory obniżające. A więc uzyskujemy

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - (l - \frac{1}{2})(l - \frac{3}{2})} \mid l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{3}{2} \rangle = \\
 & = \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (l-1)(l-2)} \mid l, m_l = l-2; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\
 & + \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} \mid l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle \\
 & + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} \mid l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle. \quad (41.28)
 \end{aligned}$$

Dwa ostatnie składniki zawierają ten sam wektor, różnią się jedynie współczynnikiem liczbowym. Powyższa relacja zawiera więc faktycznie tylko dwa wektory (tak jak to wynika z dyskusji odnośnie tabelki, którą mamy uzupełnić). Wykonujemy elementarne przekształcenia uproszczenia współczynników i otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 & \mid l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{3}{2} \rangle = \\
 & = \sqrt{\frac{2l-1}{2l+1}} \mid l, m_l = l-2; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\
 & + \sqrt{\frac{2}{2l+1}} \mid l, m_l = l-1; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle. \quad (41.29)
 \end{aligned}$$

Na podstawie dwóch kroków, tj. relacji (41.26) oraz (41.29) zgadujemy ogólne rozwiązanie problemu. Można tu snuć rozważania dotyczące przesłanek zgadywania. Powiemy tyle, że trzeba się odwołać do reguł indukcji matematycznej. Dobrze przyjrzeć się uzyskanym dwóm szczegółowym wynikom, a następnie zapostulować ogólne rozwiązanie. Przypomnijmy, że liczby $J = l + \frac{1}{2}$, oraz $s = \frac{1}{2}$ są ustalone. Startowaliśmy od maksymalnego $M = l + \frac{1}{2}$, obniżając jego wartość. A więc trzeba dotychczasowe wyniki "sparametryzować" przez M . Stąd wynika następujący postulat

$$\begin{aligned}
 \mid l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M \rangle & = \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \mid l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\
 & + \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \mid l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle. \quad (41.30)
 \end{aligned}$$

Oczywiście dopuszczalna wartość liczbowej M przebiega od $(l + \frac{1}{2})$ do $-(l + \frac{1}{2})$, zmieniając się z krokiem 1. Powyższą relację trzeba sprawdzić. Zrobimy to metodą indukcji matematycznej względem liczby M . Nietrudno zauważyc, że wzory (41.22) dla $M = l + \frac{1}{2}$, a także (41.29) dla $M = l - \frac{1}{2}$ są szczególnymi przypadkami (41.30). Pierwszy krok indukcji jest zatem spełniony, relacja (41.30) jest słuszna dla dwóch wartości M . Zakładamy więc słuszność (41.30) dla pewnego M . Pokażemy, że wynika stąd analogiczna relacja dla M o jeden mniejszego. Aby to wykazać, działamy jak poprzednio. Działamy operatorem J_-

z lewej, a operatorem $L_- + S_-$ z prawej. Wobec tego z (41.30) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_- |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M\rangle &= \\
 &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{L}_- |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{S}_- |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{l-M-\frac{1}{2}}{2l+1}} \hat{L}_- |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \tag{41.31}
 \end{aligned}$$

gdzie znowu operator S_- w działaniu na ostatni dał zero. Dalej dostajemy

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - M(M-1)} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M-1\rangle &= \\
 &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (M-\frac{1}{2})(M-\frac{3}{2})} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}-1)} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{l(l+1) - (M+\frac{1}{2})(M-\frac{1}{2})} \\
 &\times |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \tag{41.32}
 \end{aligned}$$

Znów zauważamy, że ostatnie dwa członu łączą się. Przez wymnożenie sprawdzamy słuszność wzoru $j(j+1) - m(m-1) = (j+m)(j-m+1)$, dzięki czemu otrzymujemy dalej

$$\begin{aligned}
 \sqrt{(l+M+\frac{1}{2})(l-M+\frac{3}{2})} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M-1\rangle &= \\
 &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{(l+M-\frac{1}{2})(l-M+\frac{3}{2})} \\
 &\times |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \left[\sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} + \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \sqrt{(l+M+\frac{1}{2})(l-M+\frac{1}{2})} \right] \\
 &\times |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \tag{41.33}
 \end{aligned}$$

Czynnik $\sqrt{l+M+\frac{1}{2}}$ upraszcza się i dostajemy

$$\begin{aligned}
 \sqrt{l-M+\frac{3}{2}} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M-1\rangle &= \\
 &= \sqrt{\frac{(l+M-\frac{1}{2})(l-M+\frac{3}{2})}{2l+1}} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left[1 + l - M + \frac{1}{2} \right] |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \tag{41.34}
 \end{aligned}$$

Znów upraszcza się czynnik, tym razem $\sqrt{l - M + \frac{3}{2}}$, więc otrzymujemy

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M - 1\rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{l + M - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l - M + \frac{3}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.35)$$

Przepiszmy powyższy rezultat w nieco innej postaci, a mianowicie

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M - 1\rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{l + (M - 1) + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{l - (M - 1) + \frac{1}{2}}{2l + 1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \end{aligned} \quad (41.36)$$

co stanowi dokładnie zgadniętą formułę (41.30) tyle, że teraz mamy w niej $M - 1$. Na mocy zasady indukcji "zgadnięty" wzór jest udowodniony. Zestawiając formułę (41.30) ze wzorem (41.20) odczytujemy dwa współczynniki CG (dla $J = l + \frac{1}{2}$)

$$C_{l, M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}^{J = l + \frac{1}{2}, M} = \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}, \quad (41.37a)$$

$$C_{l, M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{J = l + \frac{1}{2}, M} = \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}. \quad (41.37b)$$

Obliczenia dla $J = l + \frac{1}{2}$ zostały zakończone. Możemy w zasadzie już teraz wypełnić pierwszy wiersz tabeli (41.21).

B. Obliczenia dla $J = l - \frac{1}{2}$

Przechodzimy do obliczeń współczynników CG w rozkładzie (41.20), w którym tym razem, po lewej stronie występuje $J = l - \frac{1}{2}$. Obliczenia znów rozpoczynamy od przypadku, gdy M jest maksymalne. Sytuacja jest teraz nieco gorsza, bowiem maksymalna wartość $M_{max} = l - \frac{1}{2}$, odpowiada dwóm możliwościami: $m_l = l$ i $m_s = -\frac{1}{2}$, lub $m_l = l - 1$ i $m_s = \frac{1}{2}$. Spodziewamy się więc rozkładu

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle &= \\ &= A |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle + B |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \end{aligned} \quad (41.38)$$

gdzie liczby A i B trzeba obliczyć. Powyższa kombinacja liniowa zawiera te same wektory co stan $|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle$ obliczony w (41.26). Wektory te powinny więc być

ortogonalne. Co więcej stan (41.38) musi być unormowany. Mamy zatem dwa równania na stałe A i B

$$A \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} + \frac{B}{\sqrt{2l+1}} = 0, \quad \text{oraz} \quad |A|^2 + |B|^2 = 1. \quad (41.39)$$

Układ ten nie wystarcza do wyznaczenia obu liczb A i B , które są w ogólności zespolone. Ich faza jest jednakowa (co widać z pierwszego równania), lecz nieokreślona. Obliczenia modułów prowadzą do

$$A = \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2l+1}}, \quad \text{oraz} \quad B = -\frac{e^{i\alpha}\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}}, \quad (41.40)$$

zaś fazę ustalimy później. Podstawmy te rezultaty do wzoru (41.38), otrzymujemy

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle &= \\ &= \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle - \frac{e^{i\alpha}\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.41)$$

W myśl konwencji o fazie współczynników CG [patrz (19.101) – (19.106)]

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2 = J - j_1}^{JJ} = \langle j_1 m_1 = j_1; j_2 m_2 = J - j_1 | j_1 j_2; J M = J \rangle, \quad (41.42)$$

powinien być rzeczywisty i dodatni. W naszym przypadku mamy odpowiedniości: $j_1 = l$, $m_1 = l$, $j_2 = \frac{1}{2}$ oraz $m_2 = J - j_1 = (l - \frac{1}{2}) - l = -\frac{1}{2}$. Widzimy więc, że w myśl konwencji, współczynnik przy drugim z wektorów kombinacji (41.41) powinien być rzeczywisty, dodatni. Wynika stąd wybór fazy: $e^{i\alpha} = -1$ [więc w (41.40) mamy $A < 0$ oraz $B > 0$]. Wówczas z (41.41) dostajemy

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M = l - \frac{1}{2}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l - 1, \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\ &+ \frac{\sqrt{2l}}{\sqrt{2l+1}} |l, m_l = l, \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.43)$$

Znaleźliśmy więc współczynniki CG dla $J = l - \frac{1}{2}$, gdy liczba $M = l - \frac{1}{2}$ jest maksymalna. Możemy więc teraz stosować (jak poprzednio) operatory obniżające, aby wyznaczyć następne współczynniki. Wybierzemy jednak inny sposób obliczeń.

Zauważmy, że z (41.20) wynika, że

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M\rangle &= A |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ &+ B |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.44)$$

gdzie A i B są odpowiednimi współczynnikami CG, zaś M leży pomiędzy $(l - \frac{1}{2})$ a $-(l - \frac{1}{2})$. Wektor ten musi być unormowany i ortogonalny do wektora $|l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M\rangle$ [wyznaczonego w (41.30)] – o tej samej liczbie M , ale przy J większym o 1. Otrzymamy w ten sposób dwa równania, które pozwolą obliczyć moduły liczb A i B . Fazy znajdziemy

na podstawie uważnej dyskusji. Możemy domyślać się, że A będzie ujemne, zaś $B > 0$, jak to miało miejsce powyżej. Trzeba jednak przeprowadzić obliczenia. Normowanie wektora (41.44) daje warunek

$$|A|^2 + |B|^2 = 1. \quad (41.45)$$

Ortogonalność wektorów (41.30) i (41.44) prowadzi zaś do równania

$$A \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} + B \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} = 0. \quad (41.46)$$

Rozwiązań układu dwóch powyższych równań są teraz następujące

$$A = -e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}}, \quad B = e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}}. \quad (41.47)$$

Podstawiając je do (41.44) dostajemy

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle &= \\ &= -e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\ &+ e^{i\alpha} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle. \end{aligned} \quad (41.48)$$

Fazę określmy, żądając, aby uzyskany wynik odtwarzał (41.43) jeśli położymy $M = l - \frac{1}{2}$. Widzimy, że musi być $e^{i\alpha} = 1$ (czyli $A < 0$ i $B > 0$, tak jak oczekiwaliśmy). A zatem mamy

$$\begin{aligned} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M \rangle &= \\ &= -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle, \end{aligned} \quad (41.49)$$

co oczywiście kończy obliczenia współczynników CG dla $J = l - \frac{1}{2}$. Powyższe współczynniki tworzą drugi wiersz tabeli (41.21).

C. Tabela współczynników Clebscha–Gordana

Skonstruowaliśmy współczynniki Clebscha-Gordana składając orbitalny moment pędu \vec{L} oraz spinowy \vec{S} , przy czym liczby kwantowe określające \vec{L} są dowolne (oczywiście $l \geq 0$ jest całkowite, zaś m , dla ustalonego l , przebiega zbiór $(-l, -l+1, \dots, l-1, l)$), natomiast spin ma wartość $s = 1/2$, a jego rzut na oś z wynosi $m_s = \pm 1/2$. Jedyne dopuszczalne wartości liczby J to $(l \pm \frac{1}{2})$, przy M przebiegającym od $(l \pm \frac{1}{2})$ do $-(l \pm \frac{1}{2})$. Współczynniki

(41.37) dla $J = l + \frac{1}{2}$ tworzą pierwszy wiersz tabeli (41.21). Zaś współczynniki występujące w (41.49) to jej drugi wiersz. A zatem ma ona postać

$C_{l m_l, \frac{1}{2} m_s}^{J, M}$	$j_1 = l$ $m_l = M - \frac{1}{2}$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$ $m_s = \frac{1}{2}$	$j_1 = l$ $m_l = M + \frac{1}{2}$	$j_2 = s = \frac{1}{2}$ $m_s = -\frac{1}{2}$
$J = l + \frac{1}{2}, M$		$\sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}$		$\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}$
$J = l - \frac{1}{2}, M$		$-\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}$		$\sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}$

(41.50)

Współczynniki zebrane w tabeli pozwalają jawnie zapisać relację (41.20) dla dwóch możliwych przypadków $J = l \pm \frac{1}{2}$. Zapiszemy je w postaci macierzowej w następujący sposób

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M\rangle \\ |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M\rangle \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \\ -\sqrt{\frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} & \sqrt{\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix}, \\
 \end{aligned} \tag{41.51}$$

dzieki czemu możemy zobaczyć, że współczynniki CG, mimo skomplikowanego zapisu, tworzą macierz pozwalającą przechodzić od jednej bazy do drugiej (w tym wypadku od niesprzężonej $|l, m_l; s, m_s\rangle$ do sprzężonej $|l, s; J, M\rangle$).

Przypadek $l = 0$

W powyższych rozważaniach zakładaliśmy $l > 0$. Trzeba więc je uzupełnić uwzględniając przypadek $l = 0$. Gdy $l = 0$, wówczas $m_l = 0$, a ponadto jedyną możliwością dla liczby J jest $J = \frac{1}{2}$. Tym samym wektor wynikający z drugiego wiersza (41.51) nie ma sensu i pozostaje tylko pierwszy wiersz. Biorąc go dla $l = 0$ dostajemy

$$\begin{aligned}
 |0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M\rangle &= \\
 &= \sqrt{M + \frac{1}{2}} |0, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\
 &\quad + \sqrt{-M + \frac{1}{2}} |0, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \\
 \end{aligned} \tag{41.52}$$

Ponieważ $J = \frac{1}{2}$, więc $M = \pm \frac{1}{2}$. Mamy więc dwa możliwe przypadki.

- $M = +\frac{1}{2}$. Współczynnik w drugim składniku zeruje się, co jest o tyle pomyślne, że składnik ten zawierałby ket, w którym $l = 0$, zaś $m_l = 1$, co jest niemożliwe. Tak więc pozostaje nam

$$\begin{aligned} |0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle &= |0, m_l = 0; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ &= |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.53)$$

- $M = -\frac{1}{2}$. Teraz zeruje się współczynnik pierwszego składnika, co zapewnia, że ket z $l = 0$ i $m_l = -1$ nie daje wkładu. Zostaje więc

$$\begin{aligned} |0, \frac{1}{2}; J = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle &= |0, m_l = 0; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \\ &= |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.54)$$

Oczywiście wyniki te są trywialne, wektory bazy sprzężonej po prostu pokrywają się ze stanami spinowymi (bowiem nie ma orbitalnego momentu pędu). Równania (41.53) i (41.54) trudno więc nazwać nieoczekiwanyimi. Wynikają one jednak z ogólnego formalizmu, co potwierdza jego wewnętrzna spójność.

41.2.3 Stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej

Stany bazy niesprzężonej występujące po prawej stronie wzoru (41.51) są złożeniem stanów $|l m_l\rangle$ orbitalnego momentu pędu i stanów spinowych $|s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$. Stany własne \vec{L} – formalne wektory z przestrzeni Hilberta możemy wyrazić w reprezentacji położeniowej, zaś stany spinowe w reprezentacji (18.12), tj. "słupków" z \mathbb{C}^2 . Wobec tego, pierwszy wiersz relacji (41.51) zapisujemy w postaci

$$\begin{aligned} \Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2}, M}(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M - \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M + \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle, \end{aligned} \quad (41.55)$$

gdzie $\langle s_z | s, m_s \rangle$ oznacza odpowiedni wektor z \mathbb{C}^2 . Stany własne \vec{L} w reprezentacji położeniowej to harmoniki sferyczne, zatem

$$\begin{aligned} \Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2}, M}(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &+ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (41.56)$$

W pełni analogiczne podstawienia przeprowadzamy w drugim wierszu wyrażenia (41.51), otrzymując tym razem

$$\begin{aligned}
 \Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2},M}(\vec{r}) &= \\
 &= -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M - \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2} \rangle \\
 &\quad + \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \langle \theta \varphi | l, m_l = M + \frac{1}{2} \rangle \langle s_z | \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \rangle \\
 &= -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &\quad + \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{41.57}
 \end{aligned}$$

Podsumowując, stany bazy sprzężonej w reprezentacji położeniowej zapisujemy w postaci dwuwymiarowych spinorów

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2},M}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \\ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \end{pmatrix}, \tag{41.58a}$$

$$\Psi_{l,s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2},M}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M-\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \\ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l,M+\frac{1}{2}}(\theta \varphi) \end{pmatrix}. \tag{41.58b}$$

41.3 Przykład zastosowania: $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$

Zastosujmy nasze ogólne rozważania do konkretnego przypadku. Zbadajmy złożenie momentu pędu \vec{L} ze spinem \vec{S} dla $l = 1$ ($m_1 = -1, 0, 1$) i $s = \frac{1}{2}$ (czyli $m_s = \pm\frac{1}{2}$). Liczba J określająca całkowity moment pędu przyjmuje tylko 2 dozwolone wartości $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, dla których odpowiednio $M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ lub $M = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. W tym przypadku przestrzenie stanów niesprzężonych i sprzężonych są 6-cio wymiarowe ($(2l+1)(2s+1) = 3 \cdot 2 = 6$). Każdy z sześciu stanów sprzężonych jest kombinacją liniową stanów niesprzężonych $|1, m_1; \frac{1}{2}, m_s\rangle$. Współczynnikami kombinacji są oczywiście współczynniki CG. Sporządzimy teraz tabelę tych współczynników. Przede wszystkim skorzystamy z tabeli (41.50)

zaadaptowanej do badanego przypadku. Dla $l = 1$ otrzymujemy

$C_{1 m_1, \frac{1}{2} m_s}^{J, M}$	$m_1 = M - \frac{1}{2}$ $m_s = \frac{1}{2}$	$m_1 = M + \frac{1}{2}$ $m_s = -\frac{1}{2}$
$J = \frac{3}{2}, M$	$\sqrt{\frac{\frac{3}{2} + M}{3}}$	$\sqrt{\frac{\frac{3}{2} - M}{3}}$
$J = \frac{1}{2}, M$	$-\sqrt{\frac{\frac{3}{2} - M}{3}}$	$\sqrt{\frac{\frac{3}{2} + M}{3}}$

(41.59)

Przestrzenie stanów są 6-cio wymiarowe, więc tabela wszystkich możliwych (dla $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$) współczynników CG będzie macierzą 6×6 . Kolumny macierzy uporządkujemy według malejącej liczby M . Przy jednakowym M , bardziej z lewa stoi kolumna z większym J . Wiersze macierzy uporządkujemy według malejącego m_1 , przy tym samym m_1 wiersze są uporządkowane według malejących liczb m_s . Tabela (macierz) współczynników CG dla złożenia $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$ ma postać

$C_{1 m_1, \frac{1}{2} m_s}^{J, M}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = \frac{3}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = \frac{1}{2}$	$J = \frac{1}{2}$ $M = \frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = -\frac{1}{2}$	$J = \frac{1}{2}$ $M = -\frac{1}{2}$	$J = \frac{3}{2}$ $M = -\frac{3}{2}$
$m_1 = 1, m_s = \frac{1}{2}$	1	0	0	0	0	0
$m_1 = 1, m_s = -\frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0	0
$m_1 = 0, m_s = \frac{1}{2}$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	0	0	0
$m_1 = 0, m_s = -\frac{1}{2}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0
$m_1 = -1, m_s = \frac{1}{2}$	0	0	0	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	0
$m_1 = -1, m_s = -\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	1

(41.60)

Współczynniki CG wypisane w tabeli obliczamy w następujący sposób.

- Jeśli warunek $M = m_1 + m_s$ nie jest spełniony, to odpowiednie współczynniki CG są zerami. Sprawdzenie tego warunku dla poszczególnych pól tabeli prowadzi od razu do pojawiienia się wielu zer. Co więcej, macierz dzieli się na 4 podmacierze (klatki) odpowiadające różnym wartościom M .
- $J = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}$. Sytuacji tej odpowiada lewy górny wyraz tabeli pomocniczej (41.59). Daje on 1 w pierwszym wierszu pierwszej kolumny macierzy (41.60).
- Górną podmacierz 2×2 (w której $M = \frac{1}{2}$) wynika bezpośrednio z tabeli pomocniczej, którą jednak trzeba stosować uważnie ze względu na inny układ wierszy i kolumn.
- Dolna podmacierz 2×2 (w której $M = -\frac{1}{2}$) także wynika z uważnego zastosowania tabeli pomocniczej.

- Ostatnia kolumna $J = \frac{3}{2}$, $M = \frac{3}{2}$ wynika z prawego górnego wyrazu tabeli pomocniczej.

Przedstawiliśmy tu konstrukcję współczynników CG dla złożenia $l = 1$ i $s = \frac{1}{2}$. Nie ma przeszkód, by analogicznymi metodami przebadać złożenie np. $l = 2$ i $s = \frac{1}{2}$. Wymiar odpowiedniej macierzy rośnie i wynosi $(2l+1)(2s+1) = 10$. Wyliczenie elementów takiej macierzy jest bardziej pracochłonne, lecz koncepcyjnie nietrudne.

41.3.1 Stany bazy niesprzężonej via stany sprzężone

Współczynniki CG pozwalają przejść z bazy niesprzężonej do sprzężonej i na odwrotnie. Odwołujemy się do wzoru (19.94) (a także do uwag po nim umieszczonych), który w rozważanej sytuacji pozwala napisać relację odwrotną do (41.20)

$$|l, m_l; s = \frac{1}{2}, m_s\rangle = \sum_{J=l \pm \frac{1}{2}} C_{l, m_l; \frac{1}{2}, m_s}^{J=l \pm \frac{1}{2}, M} |l \frac{1}{2}; JM\rangle, \quad (41.61)$$

gdzie suma ma tylko dwa składniki. Musi być spełniony warunek $M = m_l + m_s$, wobec tego mamy

$$\begin{aligned} |l, m_l = M - m_s; \frac{1}{2}, m_s\rangle &= C_{l, m_l = M - m_s; \frac{1}{2}, m_s}^{J=l + \frac{1}{2}, M} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M\rangle \\ &+ C_{l, m_l = M - m_s; \frac{1}{2}, m_s}^{J=l - \frac{1}{2}, M} |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M\rangle. \end{aligned} \quad (41.62)$$

Zwróćmy uwagę, że kładąc kolejno $m_s = \pm \frac{1}{2}$ musimy z tabeli (41.50) odczytywać współczynniki CG kolumnami. W rezultacie otrzymujemy formułę podobną do (41.51)

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} |l, m_l = M - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ |l, m_l = M + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix} &= \\ &= \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & -\sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |l, \frac{1}{2}; J = l + \frac{1}{2}, M\rangle \\ |l, \frac{1}{2}; J = l - \frac{1}{2}, M\rangle \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (41.63)$$

co znów pokazuje macierzowy charakter współczynników CG.

41.3.2 Unitarność współczynników Clebscha–Gordana

Formuła (41.51) daje transformację od bazy niesprzężonej (N) do sprzężonej (S), zaś wzór (41.63) zadaje przejście w odwrotną stronę: $S \rightarrow N$. Macierze występujące w tych wyrażeniach mają strukturę

$$M_{N \rightarrow S} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b & a \end{pmatrix} \quad \text{oraz} \quad M_{S \rightarrow N} = \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix}. \quad (41.64)$$

Elementarne wymnożenie tych macierzy prowadzi do wniosku, że

$$\begin{aligned} M_{N \rightarrow S} \times M_{S \rightarrow N} &= M_{S \rightarrow N} \times M_{N \rightarrow S} = \begin{pmatrix} a^2 + b^2 & 0 \\ 0 & a^2 + b^2 \end{pmatrix} \\ &= \left(\frac{l + M + \frac{1}{2}}{2l + 1} + \frac{l - M + \frac{1}{2}}{2l + 1} \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (41.65)$$

Widzimy więc, że macierze te są wzajemnie odwrotne. Transformacja pomiędzy bazami jest ortogonalna, więc i unitarna. Nietrudno też sprawdzić, że relacje ortogonalności (19.86) pomiędzy wierszami macierzy $M_{N \rightarrow S}$ [patrz tabela (41.50)], lub analogiczna relacja (19.89) pomiędzy jej kolumnami, są ewidentnie spełnione.

41.3.3 Przykład zastosowania

Rozważymy stan atomu wodoropodobnego, który jest opisany funkcją falową

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \chi_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{1,+1}(\theta, \varphi) \chi_-, \quad (41.66)$$

gdzie R_{21} to radialna funkcja falowa, Y_{lm} są harmonikami sferycznymi, zaś χ_{\pm} to stany spinowe. Celem naszych rozważań jest obliczenie dwóch wartości oczekiwanych

$$\langle J_z \rangle = \langle \psi | J_z | \psi \rangle, \quad \text{oraz} \quad \langle \vec{J}^2 \rangle = \langle \psi | \vec{J}^2 | \psi \rangle. \quad (41.67)$$

Funkcja falowa (41.66) jest zapisana w reprezentacji położeniowej. Przedstawia ona stan, który jest kombinacją liniową

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{1}{2} |n=2, l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{2} |n=2, l=1, m_l=+1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.68)$$

Przy obliczeniach wartości oczekiwanych (41.67) główna liczba kwantowa nie odgrywa roli, więc pominiemy ją w dalszym ciągu naszych obliczeń. Stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją liniową stanów bazy niesprzężonej, dla której liczba kwantowa J odpowiadająca operatorowi \vec{J}^2 jest nieokreślona, choć wiemy, że może ona przyjmować tylko dwie wartości $J = l \pm \frac{1}{2}$. Aby obliczyć drugą z podanych wartości oczekiwanych musimy przejść do bazy sprzężonej. Wartość oczekiwana $\langle J_z \rangle$ można obliczać w obu bazach, bowiem ich wektory są stanami własnymi operatora J_z [patrz (19.45) i (19.46)].

Obliczenia $\langle J_z \rangle$ w bazie niesprzężonej

Ponieważ $J_z = L_z + S_z$ więc z (41.68) od razu dostajemy

$$\begin{aligned} J_z |\psi\rangle &= \frac{1}{2} (L_z + S_z) |l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{2} (L_z + S_z) |l=1, m_l=+1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.69)$$

Stany bazy niesprzężonej są stanami własnymi L_z oraz S_z , więc

$$\begin{aligned} J_z |\psi\rangle &= \frac{1}{2} \left(-\hbar + \frac{1}{2}\hbar \right) |l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\hbar - \frac{1}{2}\hbar \right) |l=1, m_l=+1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.70)$$

Po uporządkowaniu, obliczamy wartość oczekiwana (nieco skracając notację)

$$\begin{aligned} \langle J_z \rangle &= \langle \psi | J_z | \psi \rangle \\ &= \left\{ \frac{1}{2} \langle 1, -1; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} | + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle 1, +1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \right\} \\ &\quad \times \left\{ -\frac{\hbar}{4} | 1, -1; \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \rangle + \frac{\hbar\sqrt{3}}{4} | 1, +1; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle. \right\} \end{aligned} \quad (41.71)$$

Obliczając iloczyny skalarne wektorów bazy niesprzężonej korzystamy z ich ortonormalności i dostajemy

$$\langle J_z \rangle = -\frac{\hbar}{8} + \frac{3\hbar}{8} = \frac{\hbar}{4}, \quad (41.72)$$

co kończy obliczenia w bazie niesprzężonej.

Stan $|\psi\rangle$ w bazie sprzężonej

Stan $|\psi\rangle$ dany w (41.68) w bazie niesprzężonej musimy teraz wyrazić w bazie sprzężonej. W tym celu musimy jedynie dopasować liczby kwantowe i skorzystać ze wzoru (41.63).

- Stan $|l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle$.

Musimy zawsze mieć $M = m_l + m_s$, zatem $M = -\frac{1}{2}$ i wobec tego $m_l = -1 = M - \frac{1}{2}$.

Korzystamy z pierwszego wiersza wzoru (41.63)

$$\begin{aligned} &|l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2}, M\rangle \\ &\quad - \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2}, M\rangle. \end{aligned} \quad (41.73)$$

Podstawiając właściwe liczby kwantowe i porządkując mamy

$$\begin{aligned} &|l=1, m_l=-1; s=\frac{1}{2}, m_s=+\frac{1}{2}\rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{3}{2}, M=-\frac{1}{2}\rangle \\ &\quad - \sqrt{\frac{2}{3}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{1}{2}, M=-\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (41.74)$$

- Stan $|l=1, m_l=+1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle$. Ponieważ zawsze $M = m_l + m_s$, zatem w tym przypadku $M = \frac{1}{2}$. Wobec tego $m_l = 1 = M + \frac{1}{2}$. Korzystamy z drugiego wiersza wzoru (41.63) i dostajemy

$$\begin{aligned}
 & |l=1, m_l=1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{l-M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=l+\frac{1}{2}, M\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{l+M+\frac{1}{2}}{2l+1}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=l-\frac{1}{2}, M\rangle. \tag{41.75}
 \end{aligned}$$

Biorąc liczby kwantowe właściwe dla tego przypadku, otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 & |l=1, m_l=1; s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{1}{3}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{3}{2}, M=\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \sqrt{\frac{2}{3}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{1}{2}, M=\frac{1}{2}\rangle. \tag{41.76}
 \end{aligned}$$

Analizowany stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją (41.68) stanów w bazie niesprzężonej. Podstawiamy więc (41.74) i (41.76) otrzymując kombinację

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= \frac{1}{2} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{3}{2}, M=\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \frac{1}{\sqrt{2}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{1}{2}, M=\frac{1}{2}\rangle \\
 &+ \frac{1}{2\sqrt{3}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{3}{2}, M=-\frac{1}{2}\rangle \\
 &- \frac{1}{\sqrt{6}} |l=1, s=\frac{1}{2}; J=\frac{1}{2}, M=-\frac{1}{2}\rangle. \tag{41.77}
 \end{aligned}$$

Stan $|\psi\rangle$ jest więc kombinacją liniową czterech stanów bazy sprzężonej. Współczynniki w powyższym wzorze są amplitudami prawdopodobieństwa wystąpienia odpowiednich stanów. Niech $\mathcal{P}(J, M)$ będzie prawdopodobieństwem wystąpienia stanu określonego liczbami kwantowymi J i M . Na podstawie (41.77) możemy więc napisać

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}(J=\frac{3}{2}, M=\frac{1}{2}) &= \frac{1}{4}, \\
 \mathcal{P}(J=\frac{1}{2}, M=\frac{1}{2}) &= \frac{1}{2}, \\
 \mathcal{P}(J=\frac{3}{2}, M=-\frac{1}{2}) &= \frac{1}{12}, \\
 \mathcal{P}(J=\frac{1}{2}, M=-\frac{1}{2}) &= \frac{1}{6}. \tag{41.78}
 \end{aligned}$$

Prawdopodobieństwa te sumują się do jedynki, jak być powinno.

Obliczenia $\langle J_z \rangle$ i $\langle \vec{J}^2 \rangle$ w bazie sprzężonej

Baza sprzężona jest bazą stanów własnych operatora J_z . Wobec tego możemy napisać

$$\begin{aligned} \langle J_z \rangle &= \sum_M M\hbar \cdot \mathcal{P}(J, M) \\ &= \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{6} \right) = \frac{\hbar}{4}, \end{aligned} \quad (41.79)$$

co oczywiście jest w zgodzie z wynikiem (41.72) uzyskanym w bazie niesprzężonej.

Analogicznie obliczamy wartość oczekiwana operatora \vec{J}^2 . A zatem

$$\begin{aligned} \langle \vec{J}^2 \rangle &= \sum_J \hbar^2 J(J+1) \cdot \mathcal{P}(J, M) \\ &= \hbar^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{12} \right) + \hbar^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \right) \\ &= \frac{7}{4} \hbar^2. \end{aligned} \quad (41.80)$$

Tym samym, przechodząc od bazy niesprzężonej do sprzężonej, odpowiedzieliśmy na postawione na wstępie pytania.

* * * * *

Rozdział 42

Stacjonarny rachunek zaburzeń

W rozdziale tym omówimy pewne dodatkowe fakty dotyczące teorii stacjonarnego rachunku zaburzeń. Podamy także pewne uogólnienia zasadniczego wyprowadzenia, które przedstawiliśmy w rozdziale 20.

Dalsze podrozdziały są poświęcone pewnym konkretnym zastosowaniom rachunku zaburzeń.

42.1 Komentarze do ogólnej teorii

Zasadnicze idee dotyczące podstaw rachunku zaburzeń zostały przedstawione w rozdziale 20, nie będziemy więc powtarzać tu znanych już rozważań. Przypomnijmy jedynie, że najistotniejszą rolę odgrywa założenie, że znane nam są rozwiązania problemu niezaburzonego

$$H_0 |\varphi_n^i\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, g_n. \quad (42.1)$$

Rozwiązań problemu zaburzonego

$$(H_0 + \lambda W) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle, \quad (42.2)$$

szukamy w postaci rozwinięć w szereg względem kontrolnego parametru λ :

$$E(\lambda) = \varepsilon^{(0)} + \lambda^1 \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \dots, \quad (42.3a)$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\phi^{(0)}\rangle + \lambda^1 |\phi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\phi^{(3)}\rangle + \dots, \quad (42.3b)$$

Podstawienie tych rozwinięć do równania (42.2) pozwala przyrównać współczynniki przy kolejnych potęgach parametru λ i uzyskać równania pozwalające sukcesywnie obliczać poprawki do energii i do wektora stanu. Rozwinięcia takie stosowaliśmy zarówno przy poszukiwaniu poprawek dla stanu o niezdegenerowanej energii jak i dla stanu zdegenerowanego. Dla przypadku bez degeneracji wyprowadziliśmy poprawki pierwszego i drugiego rzędu dla energii oraz pierwszego rzędu dla wektora stanu. Natomiast dla stanu zdegenerowanego ograniczyliśmy się do poprawek do energii oraz (o ile jest to możliwe) do

konstrukcji poprawionego wektora stanu rzędu zerowego. Są to najczęściej obliczane poprawki, stąd nasze ograniczenie.

Tutaj podamy pewne uogólnienia i rozszerzenia formalizmu.

42.1.1 Rachunek zaburzeń dla stanu niezdegenerowanego

Pewne uogólnienia – poprawki rzędu k

W rozdziale 20 badaliśmy równania (20.22), z których obliczaliśmy poprawki niższych rzędów (pierwszego i drugiego) do energii. Nietrudno jest uogólnić tamte rozważania i wypisać równanie rzędu k (to jest odpowiadające wyrazom przy λ^k). Zawiera ono poprawki do rzędu k włącznie i ma postać

$$\begin{aligned} (H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) |\phi_n^{(k)}\rangle + (W - \varepsilon_n^{(1)}) |\phi_n^{(k-1)}\rangle \\ - \varepsilon_n^{(2)} |\phi_n^{(k-2)}\rangle - \varepsilon_n^{(3)} |\phi_n^{(k-3)}\rangle - \dots - \varepsilon_n^{(k)} |\phi_n^{(0)}\rangle = 0. \end{aligned} \quad (42.4)$$

Zwróćmy uwagę, że w każdym ze składników tego równania suma górnych indeksów numerujących rzędy poprawek zawsze wynosi k . Cechą ta przysługuje także dalszym relacjom wyprowadzonym ze wzoru (42.4). Dlatego też jest pomocna przy sprawdzaniu poprawności kolejnych kroków naszego wyprowadzenia. Oczywiście równania (20.22) stanowią szczególne przypadki wzoru (42.4), odpowiednio dla $k = 0$, $k = 1$ oraz dla $k = 2$. Równania (42.4) wraz z warunkiem ortogonalności (20.18) (przypominamy go),

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = \langle \varphi_n | \phi_n^{(k)} \rangle = \delta_{0k}, \quad k \geq 0, \quad (42.5)$$

odgrywają zasadniczą rolę w dalszych obliczeniach prowadzących do wyrażeń dla kilku pierwszych poprawek $\varepsilon_n^{(k)}$ do energii, a także poprawek $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu.

Dalej prowadząc nasze rozważania, przypomnijmy, iż przybliżenie rzędu zerowego

$$|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle, \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_n^{(0)} = E_n^{(0)}, \quad (42.6)$$

jest już nam znane [patrz (20.16) i (20.17)]. Natomiast poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ dla $k \geq 1$ możemy rozłożyć w bazie wektorów $\{|\varphi_m^j\rangle\}$, bowiem są to (z założenia) stany własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 , które tworzą bazę w przestrzeni stanów. A więc mamy

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)} \rangle, \quad (42.7)$$

gdzie pominęliśmy w sumie człon $m = n$, który ze względu na relację ortogonalności (42.5) i tak nie daje wkładu. Stany $|\varphi_m^j\rangle$ przy $m \neq n$ mogą być zdegenerowane, z czego zdaje sprawę górny indeks. Stwierdzamy, że wyznaczenie poprawek $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$ sprowadza się do obliczenia współczynników $\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k)} \rangle$ w rozkładzie (42.7) dla indeksów $m \neq n$.

Dalszą analizę problemu opieramy na równaniu (42.4). Pomnóżmy to równanie lewostronnie przez $\langle \varphi_m^i |$. Otrzymamy wtedy

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_m^i | (H_0 - \varepsilon_n^{(0)}) | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_n^{(1)}) | \phi_n^{(k-1)} \rangle \\ & - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \varepsilon_n^{(3)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-3)} \rangle - \dots \\ & \dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (42.8)$$

Ponieważ hamiltonian niezaburzony H_0 jest hermitowski, a $\langle \varphi_m^j |$ jest sprzężeniem stanu własnego odpowiadającego energii $E_m^{(0)}$, więc dostajemy

$$\begin{aligned} & (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle + \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle \\ & - \varepsilon_n^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-1)} \rangle - \varepsilon_n^{(2)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-2)} \rangle - \dots \\ & - \dots - \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (42.9)$$

Wygodnie jest zapisać powyższą formułę w postaci

$$\begin{aligned} & (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = \\ & = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle + \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \end{aligned} \quad (42.10)$$

Zauważmy, że w sumie każdy ze składników ma górne indeksy dodające się do k (tak jak to być powinno), bowiem po lewej stronie równania występuje współczynnik $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ – obliczany w k -tym rzędzie.

Zbadajmy teraz równanie (42.10) dla dwóch przypadków, a mianowicie dla $m = n$ oraz dla $m \neq n$.

W pierwszym przypadku, to jest dla $m = n$, mamy oczywiście $\langle \varphi_m^i | = \langle \varphi_n |$ (indeks i staje się zbyteczny, bo z założenia badamy poziom niezdegenerowany). Człon zawierający różnicę energii znika, zatem z (42.10) mamy

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \sum_{p=1}^k \varepsilon_n^{(p)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (42.11)$$

Ze względu na wybrany warunek (42.5) widzimy, że za wyjątkiem członu $k = p$, wszystkie pozostałe składniki sumy znikają. Otrzymujemy zatem

$$\langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle = \varepsilon_n^{(k)} \langle \varphi_n | \phi_n^{(0)} \rangle. \quad (42.12)$$

Ponieważ $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ (por. (42.6)) więc iloczyn skalarny po prawej, to po prostu jedynka. A zatem

$$\varepsilon_n^{(k)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle. \quad (42.13)$$

A więc do obliczenia poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ rzędu k do energii stanu niezdegenerowanego potrzebujemy poprawki rzędu $(k-1)$ -szego do wektora stanu. Fakt, że poprawka k -tego rzędu do energii wyraża się poprzez poprawki do wektora stanu w rzędzie o jeden niższym ma, jak widać, ogólny charakter. Z tego też względu w praktycznych problemach poprawki do wektora stanu obliczamy zazwyczaj w rzędzie o jeden niższym niż poprawki do energii.

Zobaczmy teraz jak obliczyć poprawki do wektora stanu. W tym celu trzeba skorzystać ze wzoru (42.7), a więc obliczyć współczynniki $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ przy $m \neq n$. Aby tego dokonać posłużymy się ponownie równaniem (42.10), z którego wynika

$$\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_{p=1}^k \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (42.14)$$

Ostatni człon sumy (w którym $p = k$) zawiera czynnik $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(0)} \rangle$. Na mocy relacji (42.6) $|\phi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$, zaś powstały tak czynnik (iloczyn skalarny) $\langle \varphi_m^i | \varphi_n \rangle = 0$, co wynika z ortogonalności stanów własnych niezaburzonego hamiltonianu dla $m \neq n$. A więc suma w (42.14) przebiega efektywnie do $k-1$, czyli mamy

$$\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k-p)} \rangle. \quad (42.15)$$

Widzimy więc, że do obliczenia współczynników $\langle \varphi_m^i | \phi_n^{(k)} \rangle$ określających według wzoru (42.7) poprawkę rzędu k do wektora stanu potrzebujemy poprawek niższych rzędów. Obliczając te współczynniki według powyższego wzoru, podstawiamy je następnie do wzoru (42.7) i w ten sposób znajdujemy poprawki $|\phi_n^{(k)}\rangle$ do wektora stanu w postaci

$$|\phi_n^{(k)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(k-1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} - \sum_{p=1}^{k-1} \frac{\varepsilon_n^{(p)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle \varphi_m^j | \phi_n^{(k-p)} \rangle \right\}. \quad (42.16)$$

Ogólne równania (42.13) oraz (42.16) stanowią zakończenie formalnej analizy problemu zaburzonego. Wskazują one, że procedura obliczeń ma charakter sukcesywny. Poprawki rzędu zerowego znamy, (patrz równania (42.6)), są to po prostu wartości i stany własne dla zagadnienia niezaburzonego. Za ich pomocą możemy zbudować poprawki pierwszego rzędu, następnie drugiego, i tak dalej. Zilustrujemy tę procedurę obliczając poprawki pierwszego i drugiego rzędu.

Na zakończenie ogólnych rozważań wyjaśnijmy pewną kwestię terminologiczną. Obliczone tutaj poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ są poprawkami w sensie rozwinięć (20.11) lub (20.15). Faktyczne poprawki do energii i wektora stanu znajdziemy mnożąc $\varepsilon_n^{(k)}$ i $|\phi_n^{(k)}\rangle$ przez λ^k . A zatem

$$E_n^{(k)} = \lambda^k \varepsilon_n^{(k)}, \quad |\psi_n^{(k)}\rangle = \lambda^k |\phi_n^{(k)}\rangle. \quad (42.17)$$

Poprawki $\varepsilon_n^{(k)}$ oraz $|\phi_n^{(k)}\rangle$ zależą od elementów macierzowych operatora $W = V/\lambda$ [por. (20.7)]. Wymnożenie jak w powyższych wzorach doprowadzi do tego, że końcowe wyniki

dla poprawek $E_n^{(k)}$ i $|\psi_n^{(k)}\rangle$ nie będą zależeć od W lecz od V – wyjściowego zaburzenia. Parametr λ zaś wszędzie się poskraca, w tym sensie jest to parametr pomocniczy. Wtedy też energia własna i stan własny pełnego hamiltonianu wyrażą się przez szeregi

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \dots, \quad (42.18a)$$

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + |\psi_n^{(3)}\rangle + \dots. \quad (42.18b)$$

przy czym $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\varphi_n\rangle$ co wynika z (20.16) i (42.17). Wyrazy szeregu zależą od wartości i stanów własnych hamiltonianu niezaburzonego oraz od operatora oddziaływania V .

Ogólne formuły (42.13) na poprawki do energii oraz (42.16) na poprawki do wektora stanu zastosujemy ponownie i odtworzymy wyniki uzyskane w rozdziale 20. Przedyskutujemy również pewne poprawki rzędów wyższych niż te znalezione w zasadniczej części wykładu.

Poprawki pierwszego rzędu

Poprawki pierwszego rzędu do energii $E_n^{(0)}$ i do wektora stanu $|\varphi_n\rangle$ obliczamy ze wzorów (42.13) i (42.16) kładąc w nich $k = 1$. Dla energii, z (42.13) otrzymujemy od razu

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(0)} \rangle = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle, \quad (42.19)$$

co oczywiście pokrywa się uprzednio otrzymanym rezultatem (20.25). Poprawka pierwszego rzędu do wektora stanu wynika z (42.16), przy czym widzimy, że dla $k = 1$ suma po p nie daje wkładu. Wobec tego

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (42.20)$$

co z kolei odtwarza rezultat (20.31). Oczywiście dalsza dyskusja uzyskanych poprawek przebiega tak samo jak w głównej części wykładu, zatem możemy ją oczywiście pominąć.

Poprawki drugiego rzędu

Poprawka do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń wynika ponownie ze wzoru (42.13) wziętego tym razem dla $k = 2$

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \varphi_n | W | \phi_n^{(1)} \rangle, \quad (42.21)$$

i oczywiście odtwarza rezultat (20.38). W konsekwencji dostaniemy (analogicznie jak w głównej części wykładu) wyrażenie (20.40) na poprawkę do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Po uwzględnieniu parametru λ według relacji (42.17) widzimy, że poprawka 2-ego rzędu do energii stanu niezdegenerowanego wyraża się przez kwadrat elementu macierzowego operatora zaburzenia. Można udowodnić, że poprawki k -tego rzędu do energii będą się wyrażać przez k -tą potęgę elementu macierzowego zaburzenia V .

Obliczenia poprawki drugiego rzędu do wektora stanu są niestety nieco żmudniejsze. Ze wzoru (42.16), dla $k = 2$ widzimy, że suma ma jeden składnik. A więc mamy

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^j | W | \phi_n^{(1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \varepsilon_n^{(1)} \frac{\langle \varphi_m^j | \phi_n^{(1)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \right\}, \quad (42.22)$$

gdzie znów musimy podstawić $|\phi_n^{(1)}\rangle$ – poprawkę rzędu pierwszego daną w (20.31), oraz poprawkę $\varepsilon_n^{(1)}$ daną w (42.19). Uzyskujemy dość złożony rezultat

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right. \\ \left. - \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (42.23)$$

Z relacji ortonormalności (20.5) wynika, że w drugiej linii mamy $\langle \varphi_m^j | \varphi_p^i \rangle = \delta_{mp} \delta_{ij}$, a więc zostaje z niej tylko jeden człon. Wobec tego dostajemy

$$|\phi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle \langle \varphi_m^j | W | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ \left. + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | W | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | W | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (42.24)$$

Oczywiście, zgodnie z (42.17) mnożąc stronami przez λ^2 i zastępując $W = V/\lambda$, otrzymamy poprawkę drugiego rzędu do wektora stanu w postaci

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ \left. + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_p^i \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})} \frac{\langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle}{(E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (42.25)$$

Formuła ta, choć poprawna, ze względu na swoją złożoność jest w praktyce rzadko stosowana (chyba że w obliczeniach numerycznych).

Teraz możemy wypisać energię i wektor stanu "poprawione" w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Formuła (20.40) jest więc uzupełniona poprawką drugiego rzędu do wektora stanu

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} \frac{|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^j \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (42.26)$$

oraz wektor stanu

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{j=1}^{g_m} |\varphi_m^j\rangle \left\{ - \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right. \\ \left. + \sum_{p \neq n} \sum_{i=1}^{g_p} \frac{\langle \varphi_m^j | V | \varphi_p^i \rangle \langle \varphi_p^i | V | \varphi_n \rangle}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) (E_p^{(0)} - E_n^{(0)})} \right\}. \quad (42.27)$$

Ponownie wróćmy do problemu normowania. Struktura stanu własnego hamiltonianu zaburzonego w drugim rzędzie jest podobna jak w rzędzie pierwszym [por. równanie (20.33)]. Z (42.27) mamy bowiem

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle A_m^i, \quad (42.28)$$

gdzie współczynnik A_m^i jest po prostu wyrażeniem w nawiasie klamrowym po prawej stronie wzoru (42.27). Z ortonormalności niezaburzonych stanów własnych wynika

$$\|\psi_n(\lambda)\|^2 = \langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 1 + \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |A_m^i|^2, \quad (42.29)$$

przy czym każdy ze składników $|A_m^i|^2$ jest mocno skomplikowany. Jednakże, podobnie jak w rzędzie pierwszym, jeśli chcemy wykonywać praktyczne obliczenia średnich (wartości oczekiwanych) to niestety, mimo żmudności rachunków, musimy przeprowadzić normowanie. Nie jest to trudne, choć technicznie złożone.

Na tym kończymy konkretne obliczenia poprawek do energii i wektora stanu zaburzonego zagadnienia własnego (20.13). Obliczeń w trzecim rzędzie rachunku zaburzeń już nie prowadzimy.

Pewne uwagi końcowe

Analizując równania (42.13) i (42.16) noźna łatwo stwierdzić, że poprawki wyższych rzędów będą mieć strukturę matematyczną podobną do $E_n^{(2)}$, tzn. będą ilorazami elementów macierzowych oddziaływania przez "mianowniki energetyczne". A więc przy spełnieniu warunku

$$|\langle \varphi_n | V | \varphi_m^i \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad (42.30)$$

można mieć nadzieję, że szeregi perturbacyjne (20.11) lub (20.15) będą zbieżne. Ścisłe zbadanie zbieżności jest ogromnie trudne. Okazuje się, że warunek typu (42.30) na ogólny wystarczy jedynie do zapewnienia tzw. *zbieżności asymptotycznej*. Nie będziemy wchodzić w niuanse matematyczne. Zadowolimy się stwierdzeniem, że przy spełnieniu warunku (42.30) przynajmniej kilka pierwszych rzędów rachunku zaburzeń daje doskonałe przybliżenia rzeczywistych (eksperymentalnie mierzonych) wartości.

42.1.2 Rachunek zaburzeń dla stanu zdegenerowanego

Poprawki pierwszego rzędu do wektorów stanu

Posługiwianie się rachunkiem zaburzeń dla stanów zdegenerowanych jest niestety pracochłonne, chodzi tu szczególnie o rozwiązanie zagadnienia własnego dla macierzy zaburzenia. Dlatego też, w praktycznych obliczeniach na ogólny poprzestajemy na znalezieniu poprawek $E_{na}^{(1)}$ pierwszego rzędu dla energii i zerowego rzędu $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ dla wektorów stanu.

Mimo to jednak przedstawimy w skrócie sposób obliczania poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Nie zawsze to można zrobić, bo zaburzenie nie musi usunąć degeneracji.

Założymy, że zaburzenie całkowicie usuwa degenerację. Na podstawie wyżej opisanej procedury diagonalizacji macierzy zaburzenia znamy już g_n różnych poprawek do energii: $E_{na}^{(1)}$, ($a = 1, 2, \dots, g_n$). W zerowym rzędzie mamy również g_n różnych kombinacji liniowych $|\phi_{na}^{(0)}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} C_{ai} |\varphi_n^i\rangle$ dla odpowiednich wektorów stanu.

Przystępujemy do konstrukcji poprawek pierwszego rzędu do wektorów stanu. Podobnie jak w przypadku niezdegenerowanym szukamy $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$ w postaci

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_m \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle, \quad (42.31)$$

co wynika z relacji zupełności (20.5) dla stanów niezaburzonych. Problem sprowadza się do wyznaczenia współczynników $\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle$. Aby je znaleźć wróćmy do równań (20.53). Zanim to jednak zrobimy, zauważmy, że rozkład (42.31) nie może zawierać po prawej składnika, w którym $m = n$. Istotnie, wektor $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jest kombinacją liniową stanów $|\varphi_n^i\rangle$. Poprawka $|\phi_{na}^{(1)}\rangle$ jest [zgodnie z (20.52)] ortogonalna do $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$, więc nie może zawierać przyczynków równoległych do $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$, czyli nie może zawierać wektorów $|\varphi_n^i\rangle$. A więc w konsekwencji, zamiast (42.31) mamy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle. \quad (42.32)$$

Przechodzimy do dyskusji równania (20.53b), które mnożymy lewostronnie przez brązownik $\langle \varphi_m^i |$ przy $m \neq n$ i otrzymujemy

$$\langle \varphi_m^i | (H_0 - E_n^{(0)}) | \phi_{na}^{(1)}\rangle = - \langle \varphi_m^i | (W - \varepsilon_{na}^{(1)}) | \phi_{na}^{(0)}\rangle. \quad (42.33)$$

Ponieważ $\langle \varphi_m^i | H_0 = E_m^{(0)} \langle \varphi_m^i |$ więc

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle = - \langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)}\rangle + \varepsilon_{na}^{(1)} \langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(0)}\rangle. \quad (42.34)$$

Zauważmy, że gdyby było $m = n$, to oba czynniki po lewej się zerują, natomiast po prawej odtworzy się zagadnienie własne dla macierzy zaburzenia. Sytuacja, w której $m \neq n$ wnosi nowe informacje. Ostatni iloczyn skalarny znika, bo $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ jako kombinacja stanów $|\varphi_n^i\rangle$ jest ortogonalny do wektorów $|\varphi_{m \neq n}^j\rangle$. W świetle powyższych uwag z (42.34) mamy

$$\langle \varphi_m^i | \phi_{na}^{(1)}\rangle = - \frac{\langle \varphi_m^i | W | \phi_{na}^{(0)}\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (42.35)$$

Relacji tych jest tyle, ile jest możliwych wartości indeksu a . Ponieważ przyjęliśmy, że degeneracja jest całkowicie usunięta więc mamy g_n równań typu (42.35). Obliczywszy współczynniki, konstruujemy g_n poprawek pierwszego rzędu do wektora stanu. Wstawiamy (42.35) do wzoru (42.32) i otrzymujemy

$$|\phi_{na}^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | W | \psi_{na}^{(0)}\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (42.36)$$

gdzie występują znane już przybliżenia zerowe $|\phi_{na}^{(0)}\rangle$ do wektora stanu. Wreszcie mnożąc obie strony przez parametr λ otrzymamy końcowe wyrażenie dla poprawki pierwszego rzędu do wektora stanu

$$|\psi_{na}^{(1)}\rangle = - \sum_{m \neq n} \sum_{i=1}^{g_m} |\varphi_m^i\rangle \frac{\langle \varphi_m^i | V | \psi_{na}^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (42.37)$$

Podkreślmy, że formula ta jest stosowna tylko wtedy, gdy zaburzenie usuwa degenerację już w pierwszym rzędzie, gdy wszystkie wartości własne macierzy zburzenia są różne.

42.2 Struktura subtelna w atomie wodoropodobnym

42.2.1 Hamiltonian i jego dyskusja

Poprzednio badaliśmy atom wodoropodobny, który opisywaliśmy hamiltonianem

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\beta}{r}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{Z q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (42.38)$$

Otrzymaliśmy wówczas poziomy energetyczne (badaliśmy tylko widmo dyskretne) oraz funkcje falowe. Nie wzięliśmy pod uwagę całego szeregu poprawek wynikających przede wszystkim z:

- faktu, że elektron jest cząstką o spinie $s = \frac{1}{2}$;
- konieczności uwzględnienia poprawek relatywistycznych.

Aby "poprawić" poprzednie "grube" przybliżenie weźmiemy teraz hamiltonian złożony z następujących składników

$$H = mc^2 + H_0 + H_r + H_{SO}, \quad (42.39a)$$

gdzie mc^2 jest energią spoczynkową elektronu, zaś H_0 to hamiltonian atomowy (42.38).

Następnie człon

$$H_r = - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}, \quad (42.39b)$$

to poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej, natomisat trzeci składnik w (42.39a) to

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (42.39c)$$

który opisuje tak zwane oddziaływanie spin-orbita. W formule tej mamy $V(r) = -\beta/r$, co jest po prostu potencjałem coulombowskim. Poprawka związana z oddziaływaniem spin-orbita jest również natury relatywistycznej, lecz nosi odrębną nazwę. Hamiltonian H dany w (42.38) jest przybliżeniem równania Diraca (w pierwszym rzędzie względem v^2/c^2) dla atomu wodoropodobnego, w układzie odniesienia w którym jądro spoczywa, zaś elektron porusza się dookoła.

Sens fizyczny H_r i H_{SO}

Pochodzenie składników mc^2 i H_r możemy zrozumieć, jeśli weźmiemy relatywistyczne wyrażenie dla energii

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2}}, \quad (42.40)$$

które rozwiniemy w szereg z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu

$$E \approx mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \right)^2 \right] = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3 c^2}. \quad (42.41)$$

Składnik kwadratowy w \vec{p} jest oczywiście operatorem energii kinetycznej "siedzącym" w hamiltonianie atomowym H_0 . Energia spoczynkowa elektronu jest stałym przyczynkiem do wartości własnych energii. Jeżeli więc przesuniemy skalę energetyczną (wybierzemy zero na skali energii tam, gdzie było mc^2), to energię spoczynkową możemy pominąć. Składnik proporcjonalny do \vec{p}^4 to oczywiście człon H_r . Pozostaje więc omówić H_{SO} – oddziaływanie spin-orbita.

Poniższe wyjaśnienie należy potraktować jakościowo i intuicyjnie, nie jest ono ścisłe, bo bazuje na naszych przyzwyczajeniach wynikających z fizyki klasycznej. W układzie spoczynkowym elektronu pole elektromagnetyczne jądra ma niezerowy przyczynek magnetyczny (transformacja Lorentza pola coulombowskiego). Spin (moment magnetyczny) elektronu sprzęga się z polem magnetycznym. A zatem elektron "widzi" pole magnetyczne

$$\vec{B} = \frac{1}{c^2} \vec{E} \times \vec{v}, \quad (42.42)$$

które wynika z transformacji Lorentza z układu, w którym spoczywa jądro, do układu spoczynkowego elektronu. Ze spinem elektronu związany jest moment magnetyczny

$$\vec{M}_s = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} = 2 \frac{q\hbar}{2m} \frac{1}{\hbar} \vec{S} = \frac{q}{m} \vec{S} \quad (42.43)$$

Energia oddziaływania momentu magnetycznego (42.43) z polem (42.42) wynosi więc

$$W_{SO} = - \vec{B} \cdot \vec{M}_s = - \frac{q}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \cdot \vec{S}. \quad (42.44)$$

Lecz pole elektryczne (przypominamy, że $V(r)$ to energia potencjalna)

$$\vec{E} = - \left(\frac{1}{q} \right) \text{grad } V(r) = - \left(\frac{1}{q} \right) \frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right), \quad (42.45)$$

co podstawiamy do wzoru (42.44) i dostajemy

$$\begin{aligned} W_{SO} &= \frac{1}{mc^2} \left[\frac{dV(r)}{dr} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \times \vec{v} \right] \cdot \vec{S} = \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{dV(r)}{dr} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{S} \\ &= \frac{1}{m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \end{aligned} \quad (42.46)$$

Porównując ten wynik z H_{SO} w (42.39c) widzimy, że brakuje tu czynnika $1/2$. Czynnik ten pojawia się przy bardziej subtelnym rozważeniu transformacji Lorentza (elektron nie porusza się ruchem prostoliniowym). Sens fizyczny oddziaływania spin-orbita nie ulega jednak zmianie jeśli owe subtelności uwzględnimy. Dlatego też wyrażenie

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (42.47)$$

przyjmujemy jako hamiltonian oddziaływania spin-orbita. Zauważmy jeszcze, że wyprowadzona formuła dopuszcza dowolny potencjał sferycznie symetryczny. W przypadku atomu wodoropodobnego

$$\frac{dV(r)}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{\beta}{r} \right) = \frac{\beta}{r^2}, \quad (42.48)$$

więc dla atomu wodoropodobnego hamiltonian oddziaływania spin-orbita ma postać

$$H_{SO} = \frac{\beta}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r^3} \right) \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (42.49)$$

Oszacowanie rzędów wielkości

Rozważmy rzędy wielkości energii związkanych z wprowadzonymi poprawkami do hamiltonianu. Oszacujemy najpierw poprawkę relatywistyczną do energii kinetycznej. Zbadamy ją w relacji do energii własnych hamiltonianu H_0 , które oszacujemy za pomocą energii kinetycznej. Otrzymujemy

$$\left| \frac{H_r}{H_0} \right| \approx \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} \frac{2m}{\vec{p}^2} = \frac{\vec{p}^2}{4m^2c^2} \approx \frac{E_{kin}}{E_{spocz}} \ll 1, \quad (42.50)$$

bowiem wiemy, że energie elektronu w atomie wodoropodobnym są rzędu $\alpha^2 mc^2$, gdzie $\alpha \approx 1/137$ – stała struktury subtelnej. A więc poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście mała (dla niezbyt ciężkich atomów).

Podobnie badamy energie związane z oddziaływaniem spin-orbita. Ponieważ zarówno \vec{L} jak i \vec{S} są rzędu \hbar , więc hamiltonian (42.49) oszacujemy w następujący sposób

$$\left| H_{SO} \right| \approx \frac{\beta \hbar^2}{m^2 c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (42.51)$$

Hamiltonian atomowy H_0 możemy szacować zarówno za pomocą energii kinetycznej jak i potencjalnej (są one tego samego rzędu). Wobec tego, korzystając z (42.51) napiszemy

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2 r^2}, \quad \text{bowiem} \quad E_{pot} = -\frac{\beta}{r}. \quad (42.52)$$

Dobrym oszacowaniem promienia r jest promień Bohra $a_B = \hbar^2/m\beta$. Więc dalej

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{m^2 \beta^2}{\hbar^4} = \left(\frac{\beta}{\hbar c} \right)^2. \quad (42.53)$$

Iloraz w nawiasie, dla atomu wodoru ($Z = 1$) odtwarza stałą struktury subtelnej α . Więc w końcu

$$\left| \frac{H_{SO}}{H_0} \right| \approx \alpha^2 \approx \left(\frac{1}{137} \right)^2. \quad (42.54)$$

Stwierdzamy więc, że poprawka ze względu na oddziaływanie spin–orbita jest tego samego rzędu co poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej. Obie poprawki prowadzą do przyczynków energetycznych znacznie mniejszych niż energie własne hamiltonianu atomowego H_0 . Wnioskujemy więc, że stosowanie stacjonarnego rachunku zaburzeń jest uzasadnione.

Punkt wyjścia do rachunku zaburzeń

Będziemy stosować metody stacjonarnego rachunku zaburzeń do hamiltonianu

$$H = H_0 + H_r + H_{SO}, \quad (42.55)$$

gdzie rolę hamiltonianu (swobodnego) niezaburzonego pełni hamiltonian atomowy (42.38), zaburzeniami zaś są:

- poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej H_r dana w (42.39b);
- oddziaływanie spin–orbita z hamiltonianem H_{SO} danym w (42.49).

Zwracamy uwagę, że teraz musimy uwzględnić fakt, że elektron posiada spin. Nie zmienia to jednak wartości własnych hamiltonianu H_0 – energii niezaburzonych

$$E_n = -\frac{E_{IB}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (42.56)$$

Są one (przy uwzględnieniu spinu) zdegenerowane $g_n = 2n^2$ -krotnie. Funkcje falowe – funkcje własne hamiltonianu niezaburzonego (atomowego) $\psi_{nlm}(\vec{r} = R_{nl}(r)Y_{ml}(\theta, \varphi))$ znane z dyskusji atomu wodoropodobnego muszą zostać uzupełnione o spin. A więc jako niezaburzone stany własne H_0 przyjmiemy teraz

$$\psi_{nlm} \xrightarrow{\text{spin}} \Psi_{nlmm_s} = \psi_{nlm} \chi_{m_s} = R_{nl} Y_{lm} \chi_{m_s}, \quad (42.57)$$

gdzie χ_{m_s} oznacza spinor dwuskładnikowy. A więc niezaburzone funkcje falowe, którymi będziemy się posługiwać zależą od czterech liczb kwantowych: głównej n , azymutalnej l ($l = 0, 1, \dots, n-1$), magnetycznej m , ($m = -l, \dots, l$) i spinowej $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

42.2.2 Poprawka do energii kinetycznej

Najpierw rozważymy poprawkę do energii kinetycznej, związaną z hamiltonianem H_r . Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)} = -E_I/n^2$, która jest $2n^2$ -krotnie zdegenerowana (ze względu na liczby kwantowe l , m oraz m_s). Musimy więc zbadać macierz zaburzenia

$$W_{(kin)} = \langle \Psi_{nlmm_s} | -\frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} | \Psi_{nl'm'm'_s} \rangle, \quad (42.58)$$

która w ogólnym przypadku ma wymiar $2n^2 \times 2n^2$. Ponieważ rozważamy n -ty stan energetyczny, więc główna liczba kwantowa n jest ta sama po obu stronach elementu macierzowego. Przede wszystkim zauważmy, że zaburzenie H_r nie zależy od zmiennych spinowych, więc macierz zaburzenia musi być diagonalna w spinowej liczbie m_s :

$$W_{(kin)} = \delta_{m_s m'_s} \langle \psi_{nlm} | \frac{-\vec{\mathbf{p}}^4}{8m^3 c^2} | \psi_{nl'm'} \rangle, \quad (42.59)$$

Aby kontynuować obliczenia musimy jakoś wyrazić operator $\vec{\mathbf{p}}^4$. W hamiltonianie atomowym (niezaburzonym) występuje $\vec{\mathbf{p}}^2$, zatem

$$\vec{\mathbf{p}}^4 = 4m^2 (H_0 - V(r))^2, \quad (42.60)$$

co możemy wykorzystać w macierzy zaburzenia, którą teraz zapiszemy jako

$$W_{(kin)} = - \frac{\delta_{m_s m'_s}}{2m c^2} \langle \psi_{nlm} | (H_0 - V(r)) (H_0 - V(r)) | \psi_{nl'm'} \rangle. \quad (42.61)$$

Obliczając element macierzowy musimy bardzo uważać, bowiem H_0 zawiera operator pędu, który wcale nie musi komutować z potencjałem. Podstawiamy potencjał coulombowski i korzystając z relacji zupełności stanów $|\psi_{nlm}\rangle$ oraz z faktu, że są to stany własne H_0 , dostajemy

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\ &= \sum_{NLM} \langle \psi_{nlm} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | (H_0 + \frac{\beta}{r}) | \psi_{nl'm'} \rangle \\ &= \sum_{NLM} \left\{ \langle \psi_{nlm} | E_n^{(0)} | \psi_{NLM} \rangle + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \right\} \\ &\quad \times \left\{ \langle \psi_{NLM} | E_N^{(0)} | \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\} \\ &= \sum_{NLM} \left\{ E_n^{(0)} E_N^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle \right. \\ &\quad + E_n^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \\ &\quad + E_N^{(0)} \langle \psi_{NLM} | \psi_{nl'm'} \rangle \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \\ &\quad \left. + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (42.62)$$

Porządkując uzyskane wyrażenie otrzymujemy dalej

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | \left(H_0 + \frac{\beta}{r} \right)^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \sum_{NLM} \delta_{nN} \left\{ E_n^{(0)} E_N^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \delta_{Ll'} \delta_{Mm'} \right. \\
 &\quad + E_n^{(0)} \delta_{lL} \delta_{mM} \langle \psi_{NLM} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle \\
 &\quad \left. + E_N^{(0)} \delta_{Ll'} \delta_{Mm'} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{NLM} \rangle \right\} \\
 &\quad + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle,
 \end{aligned} \tag{42.63}$$

gdzie w ostatnim składniku ponownie skorzystaliśmy z relacji zupełności. Obliczając sumy dostajemy

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | \left(H_0 + \frac{\beta}{r} \right)^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \left(E_n^{(0)} \right)^2 \delta_{ll'} \delta_{mm'} + 2 E_n^{(0)} \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta}{r} | \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{nlm} | \frac{\beta^2}{r^2} | \psi_{nl'm'} \rangle.
 \end{aligned} \tag{42.64}$$

Pozostałe elementy macierzowe są średnimi z potęg odległości elektronu od jądra, licznymi w bazie funkcji własnych atomu wodoropodobnego. Średnie takie obliczaliśmy uprzednio, pamiętamy że są one diagonalne w liczbach kwantowych l i m , a zatem

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nlm} | \left(H_0 + \frac{\beta}{r} \right)^2 | \psi_{nl'm'} \rangle &= \\
 &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2 \beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right].
 \end{aligned} \tag{42.65}$$

Wstawiamy obliczony element macierzowy do wyrażenia (42.61) dla macierzy zaburzenia, która przyjmuje postać

$$W_{(kin)} = - \frac{\delta_{m_s m'_s} \delta_{ll'} \delta_{mm'}}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2 \beta E_n^{(0)} \langle r^{-1} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle r^{-2} \rangle_{nl} \right]. \tag{42.66}$$

Widzimy, że uzyskana macierz zaburzenia jest diagonalna względem wszystkich trzech liczb kwantowych: spinowej m_s , orbitalnej l i magnetycznej m , więc jej wartości własne to po prostu elementy diagonalne. Jednocześnie elementy tej macierzy zależą od głównej liczby n oraz od l . Wnioskujemy więc, że zaburzenie związane z relatywistyczną poprawką do energii kinetycznej powinno przynajmniej częściowo usunąć degenerację. Poprawki pierwszego rzędu do $2n^2$ -krotnie zdegenerowanej energii $E_n^{(0)}$ są wartościami własnymi macierzy zaburzenia – jej elementami diagonalnymi wynoszącymi

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = - \frac{1}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2 \beta E_n^{(0)} \langle \frac{1}{r} \rangle_{nl} + \beta^2 \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{nl} \right]. \tag{42.67}$$

Warto w tym miejscu przypomnieć oznaczenia wprowadzone przy dyskusji atomu wodoropodobnego, a mianowicie

$$E_n^{(0)} = - \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}. \tag{42.68}$$

gdzie α jest stałą struktury subtelnej

$$\alpha = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\hbar c} \implies Z\alpha = \frac{\beta}{\hbar c} \implies \beta = Z\alpha\hbar c. \quad (42.69)$$

Co więcej, wartości oczekiwane $\langle r^{-1} \rangle_{nl}$ $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$ zostały obliczone w (38.51) i (38.52). Wynoszą one

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_0 n^2}, \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{2Z^2}{a_0^2 n^3 (2l+1)}, \quad (42.70)$$

gdzie a_0 oznacza promień Bohra dany wzorami

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{4\pi\varepsilon_0}{q^2} = \frac{\hbar^2}{m\alpha\hbar c} = \frac{\hbar}{\alpha mc}. \quad (42.71)$$

Na podstawie tych oznaczeń wyrażamy poprawki (42.67):

$$E_{nl}^{(1)}(kin) = \frac{(-1)}{2mc^2} \left[\frac{Z^4}{4n^4} (mc^2)^2 \alpha^4 - \frac{Z^3\beta}{n^4 a_0} (mc^2) \alpha^2 + \frac{Z^2\beta^2}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} \right]. \quad (42.72)$$

Rozważmy czynnik $Z\beta/a_0$. Z (42.69) i (42.71) otrzymujemy

$$\frac{Z\beta}{a_0} = Z^2 \alpha \hbar c \frac{\alpha mc}{\hbar} = Z^2 \alpha^2 (mc^2), \quad (42.73)$$

dzięki któremu porządkujemy dalej wyrażenie (42.72)

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)}(kin) &= \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right) \\ &= |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})} \right). \end{aligned} \quad (42.74)$$

Widzimy, że poprawka relatywistyczna do energii kinetycznej jest rzeczywiście α^2 razy mniejsza niż energia niezaburzona (o ile Z nie jest zbyt duże). Potwierdza to nasze wcześniejsze oszacowanie (42.50). Niestety oszacowanie to "psuje" się dla dużych Z , co o tyle nie powinno dziwić, że jak wiemy, nierelatywistyczna teoria atomu wodoropodobnego również "psuje" się dla ciężkich atomów. Widzimy także, że otrzymana poprawka zależy od orbitalnej liczby kwantowej l , a więc degeneracja zostanie częściowo usunięta. Degeneracja ze względu na m oraz m_s pozostaje nie zmieniona.

Poprawki do energii stanów atomu wodoru

W zasadzie powinniśmy wstrzymać się z dyskusją dopóki nie obliczymy poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Mimo to, dyskusja poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ jest pouczająca i dlatego ją tu przeprowadzimy.

Otrzymane rezultaty zilustrujemy na przykładzie atomu wodoru ($Z = 1$). $2n^2$ -krotnie zdegenerowane niezaburzone poziomy odpowiadają energiom (por. (42.68))

$$E_n^{(0)} = - \frac{mc^2 \alpha^2}{2n^2} \quad (42.75)$$

Relatywistyczne poprawki do energii kinetycznej dane są wzorem wynikającym z (42.74), to jest

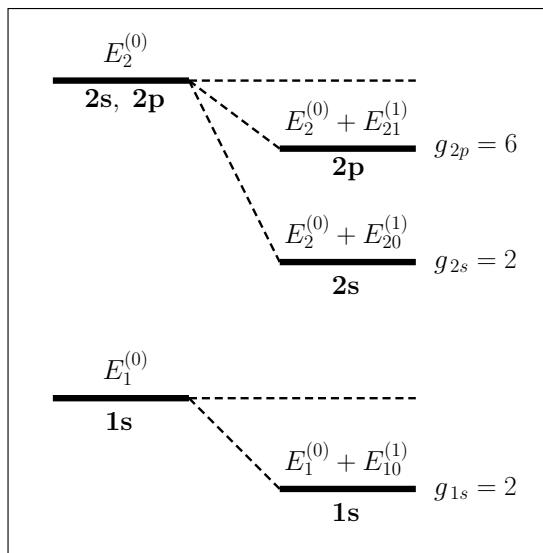
$$E_{nl}^{(1)}(kin) = - \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n} \right). \quad (42.76)$$

Rozważymy zastosowanie tej formuły do obliczenia poprawek dla stanu podstawowego i pierwszego wzbudzonego.

Dla stanu podstawowego $1s$, w którym $n = 1$, $l = m = 0$ oraz $m_s = \pm \frac{1}{2}$, o energii $E_1^{(0)} = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2$ który jest 2-krotnie zdegenerowany, poprawka wynosi

$$E_{10}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^4 \left(2 - \frac{3}{4} \right) = -\frac{5}{8} mc^2 \alpha^4. \quad (42.77)$$

Degeneracja stanu podstawowego $g_1 = 2$, (obecna ze względu na dwa stany spinowe) nie została usunięta. Poprawka jest ujemna, więc energia tego stanu ulega przesunięciu w dół. W pierwszym stanie wzbudzonym mamy $n = 2$ i energię $E_2^{(0)} = -mc^2 \alpha^2 / 8$. Stan ten



Rys. 42.1: Poprawki relatywistyczne do energii atomu wodoru dla stanu podstawowego $1s$ i dla stanów $n = 2$ (stanów $2s$ oraz $2p$). Jest to schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

jest 8-krotnie zdegenerowany. W tym przypadku degeneracja zostanie częściowo usunięta, bowiem dopuszczalne jest teraz $l = 0, 1$. I tak dla stanu $2s$, w którym $l = m = 0$ mamy poprawkę do energii

$$E_{20}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \left(2 - \frac{3}{8} \right) = -\frac{13}{128} mc^2 \alpha^4. \quad (42.78)$$

Stan $2s$ pozostaje 2-krotnie zdegenerowany (z względu na spin). Natomiast dla stanu $2p$, w którym $l = 1$, $m = 0, \pm 1$, odpowiednia poprawka wynosi

$$E_{21}^{(1)}(kin) = -\frac{1}{16} mc^2 \alpha^4 \left(\frac{2}{3} - \frac{3}{8} \right) = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4. \quad (42.79)$$

Stan $2p$ jest nadal 6-krotnie zdegenerowany, ze względu na trzy wartości magnetycznej liczby kwantowej i dwie spinowej. Uzyskane poprawki do energii stanu $n = 2$ są różne, bo zależą od orbitalnej liczby kwantowej. Ośmiokrotna degeneracja stanu niezaburzonego jest częściowo usunięta. Stan $2s$ ($n = 2, l = m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$), jest bardziej przesunięty w dół. Stan $2p$ także będzie przesunięty w dół skali energetycznej, ale mniej. Sytuację tę schematycznie przedstawia rysunek 42.1.

42.2.3 Oddziaływanie spin-orbita

Dyskusja wstępna

Zanim przejdziemy do obliczania (w ramach rachunku zaburzeń) poprawek związanych z oddziaływaniem spin-orbita, zauważmy, że do tej pory posługiwaliśmy się bazą

$$\Psi_{nlmm_s}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle, \quad (42.80)$$

to jest bazą niesprzężoną, bazą stanów własnych operatorów:

- hamiltonianu H_0 ;
- orbitalnego momentu pędu \vec{L}^2 ;
- rzutu orbitalnego momentu pędu L_3 na oś z ;
- spinu \vec{S}^2 ;
- rzutu spinu S_3 na oś z .

Operatory te tworzą ZZOK (choć \vec{S}^2 niewiele wnosi, bo $s = \frac{1}{2}$ jest ustalone). Baza (42.80) posłużyła jako baza niezaburzona, w której obliczaliśmy macierz zaburzenia i poprawki do energii kinetycznej.

Niestety jednak baza ta nie jest dobra do obliczeń poprawek wynikających z oddziaływania spin-orbita. Wynika to stąd, że oddziaływanie spin-orbita jest proporcjonalne do operatora

$$H_{SO} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = L_1 S_1 + L_2 S_2 + L_3 S_3, \quad (42.81)$$

który nie komutuje z operatorami L_k i S_k . Stąd wynika, że stany z liczbami kwantowymi $|n, l, m, s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$ nie są stanami własnymi $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Można na ten problem spojrzeć także inaczej. Mianowicie iloczyn skalarny $\vec{L} \cdot \vec{S}$ można zapisać w postaci

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_3 S_3, \quad (42.82)$$

gdzie $L_{\pm} = L_1 \pm i L_2$ oraz $S_{\pm} = S_1 \pm i S_2$. Wobec tego obliczanie macierzy zaburzenia w stanach (42.80) będzie bardzo skomplikowane, bo operatory L_{\pm} i S_{\pm} będą mieć elementy macierzowe pomiędzy stanami o różnych wartościach m i m_s . Znacznie wygodniej jest posługiwać się bazą, w której operator $\vec{L} \cdot \vec{S}$ jest diagonalny. Fakty te omówiliśmy dyskutując potrzebę dodawania operatorów momentu pędu. Pokazaliśmy, że składowe całkowitego momentu pędu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (42.83)$$

komutują z H_{SO} , to jest

$$[H_{SO}, J_k] = 0. \quad (42.84)$$

A zatem operator \vec{J} jest kandydatem do konstrukcji ZZOK, który pozwoli zbudować bazę, w której H_{SO} będzie diagonalne (wektory bazy będą stanami własnymi H_{SO}). Dzięki temu możemy spodziewać się, że odpowiednia macierz zaburzenia też będzie diagonalna.

ZZOK dla atomu z oddziaływaniem spin-orbita

Rozważymy atom wodoropodobny z oddziaływaniem spin-orbita. Na razie ograniczymy się do dyskusji sytuacji opisywanej hamiltonianem

$$H' = H_0 + H_{SO} = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\beta}{r} \right) + \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (42.85)$$

W naszych rozważaniach H_{SO} stanowi zaburzenie, zaś H_0 jest członem niezaburzonym. Szukamy poprawek do energii $E_n^{(0)}$ – energii własnych hamiltonianu H_0 . Sam operator H_0 , którego wartości własne są wielokrotnie zdegenerowane, nie wystarcza do jednoznacznego określenia bazy. Dlatego też weźmiemy pod uwagę operatory:

$$H_0 \text{ – hamiltonian niezaburzony;} \quad (42.86a)$$

$$\vec{L}^2 \text{ – orbitalny moment pędu;} \quad (42.86b)$$

$$\vec{S}^2 \text{ – spin elektronu;} \quad (42.86c)$$

$$\vec{J}^2 \text{ – całkowity moment pędu;} \quad (42.86d)$$

$$J_3 \text{ – rzut całkowitego momentu pędu na oś } z. \quad (42.86e)$$

Aby sprawdzić, czy operatory te rzeczywiście tworzą ZZOK, trzeba zbadać czy komutują parami. Ułatwimy sobie dyskusję komutatorów zbierając znane nam już skądinąd fakty.

- Dyskutując ruch w potencjale centralnym, przekonaliśmy się, że

$$[H_0, \vec{L}^2] = 0, \quad (42.87a)$$

$$[H_0, L_k] = 0. \quad (42.87b)$$

- Spin jest niezależny od zmiennych przestrzennych, co w konsekwencji daje

$$[H_0, \vec{S}^2] = [H_0, S_k] = 0, \quad (42.88a)$$

$$[S_k, L_k] = 0. \quad (42.88b)$$

- Z ogólnej teorii wiemy, że operatory momentu pędu spełniają

$$[\vec{L}^2, L_k] = 0, \quad (42.89a)$$

$$[\vec{S}^2, S_k] = 0, \quad (42.89b)$$

$$[\vec{J}^2, J_k] = 0, \quad (42.89c)$$

- Elementarną konsekwencją niezależności (42.88b) spinu i orbitalnego momentu pędu są relacje komutacyjne

$$[\vec{L}^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0, \quad (42.90a)$$

$$[\vec{S}^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0, \quad (42.90b)$$

- Ponieważ \vec{L} i \vec{S} komutują, więc

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (42.91)$$

Przechodzimy do sprawdzenia, czy operatory (42.86) tworzą ZZOK. Musimy więc zbadać następujące relacje komutacyjne.

$$\begin{array}{llll} (1) [H_0, \vec{L}^2] & (2) [H_0, \vec{S}^2] & (3) [H_0, \vec{J}^2] & (4) [H_0, J_3] \\ (5) [\vec{L}^2, \vec{S}^2] & (6) [\vec{L}^2, \vec{J}^2] & (7) [\vec{L}^2, J_3] & \\ (8) [\vec{S}^2, \vec{J}^2] & (9) [\vec{S}^2, J_3] & & \\ (10) [\vec{J}^2, J_3] & & & \end{array} \quad (42.92)$$

Relacje (1), (2), (5) i (10) są trywialne i oczywiście dają zera (por. (42.87a), (42.88a), (42.88b) oraz (42.89c)). Omówimy skrótnie pozostałe.

- Relacja (3) z (42.91) daje $[H_0, \vec{J}^2] = [H_0, \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$. Pierwszy i drugi składnik znikają (por. (42.87a) i (42.88a)). Trzeci znika na mocy (42.87b) i niezależności spinu od zmiennych przestrzennych.
- Komutator (4) ma postać $[H_0, L_3 + S_3] = 0$, bowiem mamy (42.87b) i (42.88a).
- Komutator (6): $[\vec{L}^2, \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$, co wynika z (42.88b) i (42.89).
- Analogicznie komutator (7): $[\vec{L}^2, L_3 + S_3] = 0$, na mocy (42.89a) i (42.88b).
- Zerowanie się komutatorów (8) i (9) wynika (tak jak w przypadku dwóch poprzednich) z relacji (42.88b) i (42.89b).

A więc rzeczywiście wszystkie komutatory (42.92) znikają i operatory (42.86) tworzą ZZOK. Wektory bazy sprzężonej

$$|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.93)$$

tworzą bazę stanów niezaburzonych i są stanami własnymi omawianych operatorów, spełniając więc zagadnienia własne:

$$H_0 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = E_n^{(0)} |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.94a)$$

$$\vec{L}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.94b)$$

$$\vec{S}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.94c)$$

$$\vec{J}^2 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.94d)$$

$$J_3 |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle = \hbar m_j |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle \quad (42.94e)$$

W bazie stanów (42.93) będziemy teraz badać macierz zaburzenia spowodowanego oddziaływaniem spin-orbita. Szukać będziemy poprawek do energii $E_n^{(0)}$, które są oczywiście zdegenerowane. Pokażemy, że stopień degeneracji $g_n = 2n^2$ jest taki sam, jak w przypadku bazy niesprzężonej. Istotnie, dla danej głównej liczby kwantowej n , liczba l może mieć n różnych wartości ($l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$). Liczba j przyjmuje dwie możliwe wartości: $j = l \pm \frac{1}{2}$. Dla każdego j , liczba kwantowa m_j ma $(2j+1)$ różnych wartości. A więc dla $j = l + \frac{1}{2}$ mamy $(2l+2)$ stanów o różnych m_j , zaś dla $j = l - \frac{1}{2}$ jest $2l$ stanów. Ponieważ $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, więc

$$\begin{aligned} g_n &= \sum_{l=0}^{n-1} [(2l+2) + 2l] \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} [4l+2] = 4 \frac{n(n-1)}{2} + 2n = 2n^2. \end{aligned} \quad (42.95)$$

Dyskutowaliśmy tu hamiltonian H' określony w (42.85), który nie zawierał H_r relatywistycznej poprawki do energii kinetycznej. Zwróćmy jednak uwagę, że niezaburzony hamiltonian H_0 zawiera operator \vec{p}^2 , który komutuje z pozostałymi operatorami (42.86) tworzącymi ZZOK. Wobec tego H_r (proporcjonalny do \vec{p}^4) też komutuje z operatorami (42.86). A zatem poprawki do energii kinetycznej możemy równie dobrze liczyć w bazie sprzążonej (42.93), jak i w bazie (42.80) – niesprzężonej. Co więcej, macierz $W_{(kin)}$, obliczona w bazie niesprzężonej (42.66), dla ustalonych liczb kwantowych l i s jest diagonalna i proporcjonalna do macierzy jednostkowej. Wobec tego przejście do innej bazy – bazy sprzążonej (42.93), nie zmieni tej macierzy. Obliczenia poprawek $E_{nl}^{(1)}(kin)$ pozostają bez zmian, wzór (42.74) pozostaje w mocy w obu bazach.

Macierz zaburzenia. Reguła Landego

Przystępujemy do analizy zaburzenia – oddziaływania spin-orbita. Zgodnie z przeprowadzoną dyskusją, budujemy macierz zaburzenia w bazie sprzążonej (42.93). Hamiltonian zaburzenia (42.49) "obkładamy" stanami bazy o jednakowych głównych liczbach kwantowych, bo chcemy obliczyć poprawki do stanu o energii $E_n^{(0)}$. Macierz ta ma więc postać

$$W_{(SO)} = \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle, \quad (42.96)$$

gdzie, zgodnie z (42.85) funkcja $\xi(r)$ zmiennej radialnej, jest zdefiniowana wzorem

$$\xi(r) = \frac{\beta}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (42.97)$$

Ponieważ radialne funkcje falowe zależą tylko od n i l , głównej i orbitalnej liczb kwantowych, więc macierz zaburzenia faktoryzuje się

$$W_{(SO)} = \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{L} \cdot \vec{S} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle, \quad (42.98)$$

i możemy obliczać oba czynniki oddziennie. Z (42.91) wynika, że $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2]$, co wstawiamy do drugiego czynnika macierzy zaburzenia, otrzymując w ten sposób

$$\begin{aligned} \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle &= \\ &= \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2] | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \\ &\quad \times \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | n, l', s = \frac{1}{2}, j', m'_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}], \end{aligned} \quad (42.99)$$

gdzie wykorzystaliśmy zagadnienia własne (42.94) i ortonormalność wektorów bazy sprzężonej. Wobec tego macierz zaburzenia (42.98) ma postać

$$W_{(SO)} = \frac{\hbar^2}{2} \langle nl | \xi(r) | nl' \rangle \delta_{ll'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]. \quad (42.100)$$

Macierz ta jest diagonalna we wszystkich indeksach (liczbach kwantowych). Widzimy więc jak pozyteczne okazało się przejście do bazy sprzężonej. Obecność delty Kroneckera $\delta_{ll'}$ sprawia, że element macierzowy funkcji $\xi(r)$ też jest diagonalny. Dlatego też możemy już wypisać poprawki $E_n^{(1)}(so)$ do energii niezaburzonych $E_n^{(0)}$. Wynoszą one

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = \frac{1}{2} \hbar^2 \langle \xi(r) \rangle_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]. \quad (42.101)$$

Poprawki do energii n -tego poziomu energetycznego zależą od liczb kwantowych l i j , spodziewamy się częściowego usunięcia degeneracji, co omówimy nieco dalej. Czynnik w nawiasie kwadratowym to jeden z tzw. czynników Landego, a otrzymana poprawka to tzw. reguła Landego.

Przed dyskusją pewnych przypadków szczególnych i kwestii degeneracji, musimy obliczyć wartość oczekiwanej funkcji $\xi(r)$.

Obliczenia $\langle \xi(r) \rangle$

Wprost z definicji (42.97) mamy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \left\langle \frac{\beta}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{\beta}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}. \quad (42.102)$$

Wartość oczekiwana odwrotności sześciawanu promienia znamy [patrz (38.79)], wynosi ona

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l (l+1/2) (l+1)}. \quad (42.103)$$

Wobec tego otrzymujemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} \cdot \frac{1}{n^3 l (l+1/2) (l+1)}. \quad (42.104)$$

Przekształcamy pierwszy czynnik. Korzystamy z oznaczeń (42.69) i (42.71) i otrzymujemy

$$\frac{Z^3 \beta}{2m^2 c^2 a_0^3} = \frac{Z^4 \alpha^2}{2ma_0^2} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} mc^2 \quad (42.105)$$

Podstawiając (42.71) do (42.104) dostajemy

$$\langle \xi(r) \rangle_{nl} = \frac{Z^4 \alpha^4}{2\hbar^2} (mc^2) \frac{1}{n^3 l (l+1/2) (l+1)}. \quad (42.106)$$

Obliczoną wartość oczekiwana podstawiamy do wzoru (42.101). Poprawka pierwszego rzędu do energii wywołana oddziaływaniem spin-orbita wynosi więc

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{(1)}(so) &= Z^4 \alpha^4 (mc^2) \left(\frac{1}{4n^3} \right) \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \\ &= |E_n^{(0)}| \left(\frac{Z^2 \alpha^2}{2n} \right) \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \end{aligned} \quad (42.107)$$

Porównując ten wynik z n -tą energią niezaburzoną $|E_n^{(0)}| = \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 (mc^2) / n^2$ widzimy, że oszacowanie (42.54) było poprawne. Stwierdzamy, że liczba atomowa Z nie powinna być zbyt duża (o czym już mówiliśmy).

Przekształcenia wyniku

W badanej sytuacji mamy ustalone $s = \frac{1}{2}$, zatem $j = l \pm \frac{1}{2}$. Bez trudu obliczamy ostatni czynnik we wzorze (42.107)

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} = \begin{cases} \frac{1}{(l+\frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{l(l+\frac{1}{2})} & \text{dla } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (42.108)$$

Wzory te można zapisać jeszcze inaczej, jeśli zauważymy, że

$$\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} = \begin{cases} \frac{1}{2(l+\frac{1}{2})(l+1)} & \text{dla } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{(-1)}{2l(l+\frac{1}{2})} & \text{dla } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}. \quad (42.109)$$

Zestawiając dwa powyższe wzory możemy przyrównać ich lewe strony, co pozwala zapisać poprawki (42.107) jedną formułą

$$E_{nlj}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}} \right), \quad (42.110)$$

sluszna dla obu dozwolonych wartości liczby kwantowej j . Zwrócić uwagę na podobieństwo tego wyniku i poprawki (42.74) do energii kinetycznej.

Przykładowe poprawki do energii

Dla stanów ns mamy tylko $l = 0$, więc jedyną możliwością jest $j = \frac{1}{2}$. W tym wypadku formuła (42.110) daje poprawki

$$E_{n0j=1/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} (2 - 1) = \frac{Z^4\alpha^4}{2n^3} (mc^2) \quad (42.111)$$

Poprawka jest dodatnia, energia "przesuwa" się w góre. Degeneracja nie zostaje usunięta.

Dla stanów np mamy $l = 1$, a więc możliwe są dwie wartości całkowitego momentu pędu j . Mamy zatem $j = \frac{1}{2}$ oraz $j = \frac{3}{2}$. Na mocy (42.110) dla $l = 1$ i $j = \frac{1}{2}$

$$E_{n,l=1,j=1/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - 1\right) = -\frac{Z^4\alpha^4}{6n^3} (mc^2) \quad (42.112)$$

Natomiast dla stanu $l = 1$ i $j = \frac{3}{2}$ dostajemy

$$E_{n,l=1,j=3/2}^{(1)}(so) = |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2}\right) = \frac{Z^4\alpha^4}{12n^3} (mc^2) \quad (42.113)$$

Obie poprawki są różne, więc degeneracja zostanie częściowo usunięta.

42.2.4 Struktura subtelna

Dyskusja ogólna

Badaliśmy poprawki do energii stanów atomu wodoropodobnego, w hamiltonianie którego uwzględniliśmy spin oraz dwa przyczynki natury relatywistycznej: poprawkę do energii kinetycznej i oddziaływanie spin-orbita. Oszacowaliśmy te poprawki stwierdzając, że są one mniejsze o czynnik rzędu α^2 (α – stała struktury subtelnej) niż energie niezaburzone. Obliczenia w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń pozwoliły nam uzyskać jawnie wyrażenia dla poprawek i wykazać, że nasze wstępne oszacowania były poprawne. Zbierzemy teraz nasze wyniki, obliczając poprawki do energii stanów niezaburzonych wynikające z łącznej obecności obu składników w hamiltonianie.

I tak, dla energii kinetycznej dostaliśmy

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)}(kin) &= \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4\alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})}\right) \\ &= |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(l + \frac{1}{2})}\right). \end{aligned} \quad (42.114)$$

Natomiast oddziaływanie spin-orbita jest źródłem poprawki

$$\begin{aligned} E_{nlj}^{(1)}(so) &= \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4\alpha^4}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}}\right) \\ &= |E_n^{(0)}| \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{1}{(j + \frac{1}{2})}\right). \end{aligned} \quad (42.115)$$

Zsumowanie tych poprawek jest trywialne, a zatem

$$\begin{aligned} E_{nj}^{(1)} &= \frac{mc^2}{2} \frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + \frac{1}{2}} \right) \\ &= |E_n^{(0)}| \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{(j + \frac{1}{2})} \right). \end{aligned} \quad (42.116)$$

Zwróćmy uwagę, że sumaryczna poprawka wynikająca z relatywistycznych poprawek w hamiltonianie zależy od dwóch liczb kwantowej: głównej n , i od całkowitego momentu pędu j . Degeneracja jest więc częściowo zniesiona. Stan układu (baza sprzężona) dany jest wektorem $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$. Degeneracja ze względu na rzut całkowitego momentu pędu, czyli ze względu na m_j jest nadal $(2j+1)$ -krotna. Natomiast ze względu na orbitalny moment pędu $l = j \pm \frac{1}{2}$ degeneracja jest dwukrotna. W związku z tym wprowadza się notację dla podpowłok, pisząc

$$n \ l_j \quad (42.117)$$

gdzie n główna liczba kwantowa. l jest orbitalną liczbą kwantową, przy czym zwyczajowo oznacza się ją literami:

$$S \rightarrow l = 0, \quad P \rightarrow l = 1, \quad D \rightarrow l = 2, \quad \text{itd.} \quad (42.118)$$

Indeks j w zapisie (notacji) (42.117) oczywiście oznacza całkowity moment pędu $j = l \pm \frac{1}{2}$. Zastosowanie tej notacji omówimy na przykładzie atomu wodoru.

Stany $n = 1$ atomu wodoru

W atomie wodoru $Z = 1$. W stanie podstawowym, główna liczba kwantowa $n = 1$, co sprawia, że jedyną możliwą orbitalną liczbą jest $l = 0$. Wobec tego całkowity moment pędu $j = \frac{1}{2}$. W atomie wodoru, stan podstawowy oznaczamy

$$n = 1, \quad \Rightarrow \quad \text{stan } 1S_{1/2}. \quad (42.119)$$

Ponieważ liczba m_j przyjmuje dwie wartości $m_j = \pm \frac{1}{2}$, więc jest to stan 2-krotnie zdegenerowany. Jego energia niezaburzona to (por. (42.70)) $E_{n=1}^{(0)} = -\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$. Z formuły (42.116) otrzymujemy dla stanu $1S_{1/2}$ poprawkę do energii wynoszącą

$$\begin{aligned} E_{n=1, j=\frac{1}{2}}^{(1)} &= \alpha^4 (mc^2) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} - 1 \right) \\ &= -\frac{1}{8} \alpha^4 (mc^2) = -\frac{1}{4} |E_{n=1}^{(0)}| \alpha^2. \end{aligned} \quad (42.120)$$

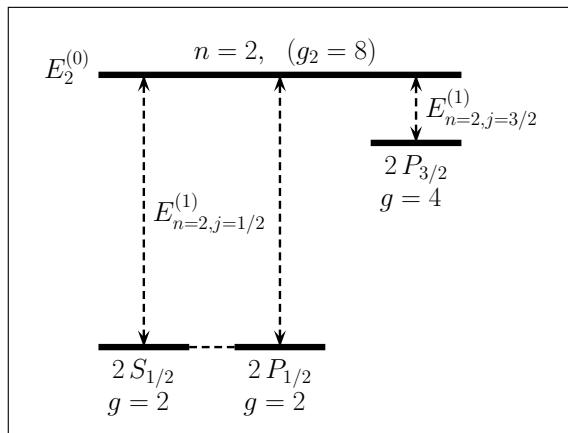
Degeneracja nie zostaje usunięta. Poprawka jest ujemna, więc poziom $n = 1$ zostaje przesunięty w dół. Porównując ten wynik z poprawką (42.77) stwierdzamy, że oddziaływanie spin-orbita zmniejsza przesunięcie energii.

Stany $n = 2$ atomu wodoru

Dla drugiego stanu (pierwszego wzbudzonego) mamy oczywiście $n = 2$. Energia niezaburzona wynosi $E_{n=2}^{(0)} = -\frac{1}{8}mc^2\alpha^2$. Stan $n = 2$ jest $g_{n=2} = 2 \cdot 2^2 = 8$ -krotnie zdegenerowany. Możliwe jest $l = 0, 1$, oraz $j = l \pm \frac{1}{2}$, przy odpowiednich m_j . Dla porządku dyskusji wypiszmy liczby kwantowe dla ośmiu stanów odpowiadających $n = 2$. A więc mamy

$$\begin{aligned}
 l = 0, \quad j = \frac{1}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2S_{1/2} \\
 l = 1, \quad j = \frac{1}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2P_{1/2} \\
 l = 1, \quad j = \frac{3}{2}, \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_j = +\frac{3}{2} \\ m_j = +\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{3}{2} \end{array} \right\}, \quad \text{stany } 2P_{3/2}
 \end{aligned} \tag{42.121}$$

Formuła (42.116) dająca poprawki do energii zależy od liczb kwantowych n i j . W tym przypadku liczba j ma dwie możliwe wartości, zatem otrzymamy dwie poprawki. W roz-



Rys. 42.2: Struktura subtelna dla stanu $n = 2$ (pierwszego stanu wzbudzonego) w atomie wodoru, spowodowana poprawką relatywistyczną do energii kinetycznej i oddziaływaniem spin-orbita. Jest to tylko schemat, na którym skala energii nie jest zachowana.

ważanym przypadku otrzymujemy dla $j = \frac{1}{2}$ (czyli dla stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$) poprawkę

$$E_{n=2,j=1/2}^{(1)} = \alpha^4(mc^2) \frac{1}{16} \left(\frac{3}{8} - 1 \right) = -\frac{5}{128} \alpha^4(mc^2) = -\frac{5}{16} |E_n^{(0)}| \alpha^2, \tag{42.122}$$

dla drugiej możliwości, tj. dla $j = \frac{3}{2}$ (stan $2P_{3/2}$) mamy natomiast

$$E_{n=2,j=3/2}^{(1)} = \alpha^4(mc^2) \frac{1}{2 \cdot 8} \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{128} \alpha^4(mc^2) = -\frac{1}{16} |E_n^{(0)}| \alpha^2. \tag{42.123}$$

Otrzymane rezultaty najlepiej jest zilustrować na schemacie (rys. 42.2)). Tak uzyskana struktura poziomów nosi nazwę "struktury subtelnej". Stany charakteryzujące się różnymi liczbami j mają różne energie. Ośmiokrotna degeneracja stanu $n = 2$ jest częściowo usunięta. Poprawione energie stanów $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ nadal są takie same, a więc stany te "pokrywają się" dając stan o 4-krotnej degeneracji. Stan $2P_{3/2}$ ma inną energię i pozostaje 4-krotnie zdegenerowany. A więc degeneracja ze względu na liczbę kwantową m_j pozostaje (nie jest usunięta). Jest to degeneracja zasadnicza, wynikająca z niezmienniczości pełnego hamiltonianu przy obrotach.

Warto podkreślić, że uzyskane tu wyniki są zgodne z pierwszymi przybliżeniami rozwiązań ścisłego, relatywistycznego równania Diraca.

* * * * *

Rozdział 43

Zaburzenia zależne od czasu

43.1 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

Przedstawimy tu inny, bardziej elegancki choć i bardziej złożony matematycznie, sposób przybliżonego opisu układu fizycznego poddanego zaburzeniu zewnętrznemu. Jak pokażemy, uzyskane tu wyniki są (przynajmniej w pierwszym rzędzie) równoważne rezultatom omówionym w głównej części wykładu.

43.1.1 Omówienie problemu

Będziemy znów badać układ fizyczny opisany zależnym od czasu równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_S(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\psi_S(t)\rangle, \quad (43.1)$$

gdzie \hat{H}_0 nazwiemy hamiltonianem swobodnym, zaś $\hat{V}(t)$ hamiltonianem oddziaływania, albo po prostu krótko, oddziaływaniem, czy też zaburzeniem. Oba operatory zapisane są w obrazie Schrödingera, czego nie zaznaczamy oddzielnymi indeksami.

Założymy od razu, że znane nam jest rozwiązywanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu swobodnego

$$\hat{H}_0 |\phi_a\rangle = E_a^{(0)} |\phi_a\rangle, \quad (43.2)$$

gdzie a jest w ogólności multiindeksem, być może złożonym z kilku liczb kwantowych. Jeżeli energie $E_a^{(0)}$ są zdegenerowane, to dla różnych $a \neq a'$ może zachodzić $E_a^{(0)} = E_{a'}^{(0)}$. Stany własne $|\phi_a\rangle$ hamiltonianu \hat{H}_0 tworzą (w odpowiedniej przestrzeni Hilberta) bazę ortonormalną i zupełną, a zatem spełniają relacje

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad \sum_a |\phi_a\rangle \langle \phi_a| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (43.3)$$

Powyższe założenia stanowią typowy punkt wyjścia do rachunku zaburzeń.

43.1.2 Przybliżona ewolucja wektora stanu

Sformułowanie problemu, a szczególnie postać (43.1) równania Schrödingera sugeruje skorzystanie z obrazu oddziaływania, przy czym końcowe wyniki chcielibyśmy mieć w obrazie Schrödingera ponieważ jest on "łatwiejszy" do interpretacji. Formalne całkowanie równania Schrödingera przeprowadziliśmy już w rozdziale 34 gdzie wyraziliśmy stan układu w chwili późniejszej, przez stan w chwili początkowej, na który działa skomplikowany operator ewolucji przedstawiony w postaci nieskończonego szeregu (patrz równanie (34.89)). Kolejne wyrazy tego szeregu możemy potraktować jako kolejne przybliżenia ewolucji wektora opisującego stan badanego układu fizycznego. A więc wypisując jawnie człony zerowego, pierwszego i drugiego przybliżenia, możemy napisać dla przybliżenia rzędu k -tego

$$\begin{aligned}
 |\psi^{(k)}(t)\rangle &= \mathbf{U}_0(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\
 &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \mathbf{U}_0(t, t_1) \hat{V}(t_1) \mathbf{U}_0(t_1, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\
 &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \mathbf{U}_0(t, t_1) \hat{V}(t_1) \\
 &\quad \times \mathbf{U}_0(t_1, t_2) \hat{V}(t_2) \mathbf{U}_0(t_2, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\
 &+ \dots \text{ do członu } k\text{-tego włącznie,}
 \end{aligned} \tag{43.4}$$

gdzie wszystkie wyrażenia są już brane w obrazie Schrödingera. Występujący tu operator ewolucji swobodnej jest dany wzorem

$$\mathbf{U}_0(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t - t_0)\right). \tag{43.5}$$

Sens fizyczny kolejnych wyrazów omawialiśmy także w rozdziale 34, nie ma więc potrzeby powtarzania tej dyskusji. Rozwiązywanie równania Schrödingera zapisane w postaci nieskończonego szeregu jest ścisłe, lecz ewidentnie mało przydatne w praktyce. Powstają więc następujące pytania. Po pierwsze, kiedy można się ograniczyć do najniższego nietrywialnego przybliżenia, tj. do przybliżenia pierwszego rzędu? Przybliżenie zerowe jest trywialne, bowiem odpowiada brakowi jakiegokolwiek zaburzenia. I po drugie, w jakich sytuacjach przybliżenia takie będą przydatne?

43.1.3 Prawdopodobieństwo przejścia

Rozważania ogólne

Założymy, że stan początkowy układu możemy opisać rozkładem

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_a C_a(t_0) |\phi_a\rangle, \quad \text{przy czym} \quad \sum_a |C_a(t_0)|^2 = 1, \tag{43.6}$$

co zapewnia normowanie stanu początkowego. Następnie włączamy oddziaływanie $\hat{V}(t)$. Oczekujemy, że stan układu ulegnie zmianie i w chwili późniejszej $t > t_0$ będziemy mieć

rozkład zupełnie analogiczny do (21.4), to jest

$$|\psi(t)\rangle = \sum_a C_a(t) e^{-iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar} |\phi_a\rangle, \quad (43.7)$$

ale z innymi amplitudami $C_a(t) \neq C_a(t_0)$. Pytamy więc, jak ewoluują amplitudy $C_a(t)$. Odpowiedź na to pytanie jest prosta, bowiem

$$\langle\phi_a|\psi(t)\rangle = C_a(t) e^{-iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar}. \quad (43.8)$$

W tym momencie możemy wykorzystać (43.4). k -te przybliżenie dla amplitudy $C_a(t)$ powstaje, gdy w prawym składniku iloczynu skalarnego wykorzystamy k -te przybliżenie $|\psi^{(k)}(t)\rangle$, to znaczy gdy napiszemy

$$C_a^{(k)}(t) = \langle\phi_a|\psi^{(k)}(t)\rangle e^{iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar}. \quad (43.9)$$

Nie będziemy tu prowadzić dyskusji (bardzo złożonej) ogólnego przybliżenia k -tego rzędu. Ograniczymy się od razu do pierwszego przybliżenia

$$\begin{aligned} C_a^{(1)}(t) &= e^{iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \left\{ \langle\phi_a|\mathbf{U}_0(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \langle\phi_a|\mathbf{U}_0(t,t_1)\hat{V}(t_1)\mathbf{U}_0(t_1,t_0)|\psi(t_0)\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (43.10)$$

Korzystając z rozkładu początkowego (43.6) otrzymujemy

$$\begin{aligned} C_a^{(1)}(t) &= e^{iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \left\{ \sum_b \langle\phi_a|\mathbf{U}_0(t,t_0)|\phi_b\rangle C_b(t_0) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt_1 \sum_b \langle\phi_a|\mathbf{U}_0(t,t_1)\hat{V}(t_1)\mathbf{U}_0(t_1,t_0)|\phi_b\rangle C_b(t_0) \right\}. \end{aligned} \quad (43.11)$$

Zauważmy teraz, że operator ewolucji swobodnej działając na stany własne swobodnego hamiltonianu produkuje

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_0(t,t_0)|\phi_b\rangle &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t-t_0)\right]|\phi_b\rangle \\ &= e^{-iE_b^{(0)}(t-t_0)/\hbar}|\phi_b\rangle. \end{aligned} \quad (43.12)$$

Analogicznie, z własnością operatora ewolucji wynika, że

$$\begin{aligned} \langle\phi_a|\mathbf{U}_0(t,t_1) &= \langle\phi_a|\mathbf{U}_0^\dagger(t_1,t) = \left(\langle\mathbf{U}_0(t_1,t)|\phi_a\rangle\right)^\dagger \\ &= \left[e^{-iE_a^{(0)}(t_1-t)/\hbar}|\phi_a\rangle\right]^\dagger = \langle\phi_a|e^{iE_a^{(0)}(t_1-t)/\hbar} \\ &= e^{-iE_a^{(0)}(t-t_1)/\hbar}\langle\phi_a| \end{aligned} \quad (43.13)$$

Wobec tego, równanie (43.11) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} C_a^{(1)}(t) &= e^{iE_a^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \left\{ \sum_b e^{-iE_b^{(0)}(t-t_0)/\hbar} \langle\phi_a|\phi_b\rangle C_b(t_0) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \sum_b \int_{t_0}^t dt_1 e^{-iE_a^{(0)}(t-t_1)/\hbar} \langle\phi_a|\hat{V}(t_1)|\phi_b\rangle e^{-iE_b^{(0)}(t_1-t_0)/\hbar} C_b(t_0) \right\}. \end{aligned} \quad (43.14)$$

Ortonormalność stanów własnych hamiltonianu swobodnego pozwala uprościć pierwszy składnik, a w drugim skracają się czynniki wykładnicze. W rezultacie dostajemy

$$\begin{aligned} C_a^{(1)}(t) &= C_a(t_0) \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int_{t_0}^t dt_1 \sum_b e^{iE_a^{(0)}(t_1-t_0)/\hbar} e^{iE_b^{(0)}(t_1-t_0)/\hbar} \langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_b \rangle C_b(t_0). \end{aligned} \quad (43.15)$$

Oznaczając $\omega_{ab} = (E_a^{(0)} - E_b^{(0)})/\hbar$, i kładąc $t_0 = 0$ zapisujemy (43.15) w postaci

$$C_a^{(1)}(t) = C_a(0) + \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int_0^t dt_1 \sum_b e^{i\omega_{ab}t_1} \langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_b \rangle C_b(0). \quad (43.16)$$

Uzyskana formuła jest (z dokładnością do oznaczeń) praktycznie identyczna ze wzorem (21.15) otrzymanym zupełnie inną metodą. Dalsza interpretacja przebiega tak samo jak w głównej części wykładu.

Prawdopodobieństwo przejścia

Przyjmujemy, że w chwili początkowej układ znajdował się w stanie $|\phi_p\rangle$ – stanie własnym hamiltonianu swobodnego (z rozkładu (43.6) mamy więc $C_b(0) = \delta_{bp}$). Wówczas z (43.16) otrzymujemy prawdopodobieństwo przejścia $|p\rangle \rightarrow |a\rangle$

$$P^{(1)}(a, t | p, t_0) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\omega_{ap}t_1} \langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_p \rangle \right|^2 \quad (43.17)$$

pod wpływem zaburzenia $\hat{V}(t)$. Z wyrażenia tego widzimy, że o ile tylko nie znikają elementy macierzowe $\langle \phi_a | \hat{V}(t_1) | \phi_p \rangle$, to w chwilach późniejszych układ może znaleźć się w stanie innym niż początkowy.

Oczywiście formuła ta jest w pełni zgodna ze wzorem (21.16). Przybliżenie jakiego tu dokonaliśmy, polega na obcięciu nieskończonego szeregu. Jest więc ono równoważne metodom przedstawionym w głównej części wykładu. Dalsza dyskusja przebiega więc tak samo i nie ma już potrzeby jej powtarzać.

43.2 Atom wodoru w zmiennym polu elektrycznym

43.2.1 Wprowadzenie

Rozpatrzymy następującą sytuację fizyczną. Atom wodoru jest umieszczony pomiędzy okładkami kondensatora. Pole elektryczne wewnątrz kondensatora jest zmienne w czasie

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right). \quad (43.18)$$

Zależność pola od czasu jest typu gaussowskiego. Pole jest znaczco różne od zera w przedziale czasu rzędu kilku czasów charakterystycznych τ . Pole (43.18) jest więc niezły modelem dość realistycznej sytuacji fizycznej. Atom wodoru (w stanie podstawowym)

wprowadzono do kondensatora w odległej przeszłości, w chwili $t_0 \ll -\tau$, a więc dawno przedtem nim pole $\vec{\mathcal{E}}(t)$ miało jakąkolwiek istotną wartość. Następnie, wraz z upływem czasu, atom poddany był oddziaływaniu pola. Jego stan mógł więc ulec zmianie. Celem naszym jest zbadanie jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia atomu (w dalekiej przyszłości, dla $t \gg \tau$) w stanie innym niż podstawowy.

Swobodny atom wodoru pełni oczywiście rolę układu niezaburzonego. Jego stany własne energii są nam dobrze znane. Są to funkcje falowe

$$\psi_{nlmm_s}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}, \quad (43.19)$$

odpowiadające energiom niezaburzonym

$$E_n^{(0)} = -\frac{E_I}{n^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{\beta}{2a_0}, \quad (43.20)$$

gdzie $\beta = q^2/4\pi\varepsilon_0$, zaś $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$. Energie $E_n^{(0)}$ są $2n^2$ -krotnie zdegenerowane.

Atom wodoru znajdujący się w kondensatorze oddziałuje z zewnętrznym polem elektrycznym $\vec{\mathcal{E}}(t)$. Oddziaływanie to opiszymy zakładając, że atom zachowuje się jak dipol elektryczny \vec{d} umieszczony w środku masy atomu. Energia oddziaływania dipola atomowego z polem w kondensatorze wyraża się wzorem znanym z elektrodynamiki klasycznej

$$V(t) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t). \quad (43.21)$$

Moment dipolowy atomu wynosi $\vec{d} = q\vec{r}$, zatem wybierając oś z układu współrzędnych prostopadle do okładek kondensatora (wzdłuż linii sił pola) możemy napisać

$$V(t) = -qr \cos \theta \mathcal{E}_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right), \quad (43.22)$$

gdzie θ jest kątem (we współrzędnych sferycznych) pomiędzy osią z (polem elektrycznym) a wektorem \vec{r} . Energię $V(t)$ daną powyżej utożsamimy z hamiltonianem oddziaływania (zaburzenia).

43.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia – obliczenia

Interesuje nas prawdopodobieństwo znalezienia atomu wodoru w stanie innym niż początkowy (podstawowy) w chwili $t \gg \tau$. Oczywistym narzędziem jest rachunek zaburzeń zależny od czasu. Kwestię jego stosowności przedyskutujemy później. Zaburzenie (43.22) nie jest harmoniczne, więc musimy odwołać się do ogólnej formuły (21.16), w której trzeba dostosować notację do aktualnie badanego przypadku. Stanem początkowym $|p\rangle$ jest tutaj stan podstawowy $|n=1, l=0, m=0, m_s=\pm\frac{1}{2}\rangle$ atomu wodoru. Stanem końcowym będzie $|n \neq 1, l, m, m'_s\rangle$ z (przynajmniej na razie) nieokreślonymi liczbami kwantowymi. Wobec tego z (21.16)

$$\begin{aligned} P^{(1)}(n \neq 1, l, m, m'_s; t | 1, 0, 0, m_s; t_0) &= \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\omega_n t_1} \langle n \neq 1, l, m, m'_s | V(t) | 1, 0, 0, m_s \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (43.23)$$

gdzie częstość ω_n to różnica energii

$$\omega_n = \frac{E_{n \neq 1}^{(0)} - E_1^{(0)}}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} \left(-\frac{E_I}{n^2} + E_I \right) = \frac{E_I}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (43.24)$$

Oczywiście $V(t)$ występujące w (43.23) to hamiltonian (43.22).

Przede wszystkim zauważmy, że oddziaływanie w żaden sposób nie zależy od spinu. Stany spinowe są ortonormalne, więc prawdopodobieństwo przejścia będzie diagonalne w liczbach spinowych. Innymi słowy, stan spinowy elektronu nie ulegnie zmianom i w dalszych rozważaniach spin po prostu pominiemy.

Pole elektryczne w chwili początkowej $t_0 \ll -\tau$ było praktycznie równe zeru. Podobnie w chwili zakończenia eksperymentu ($t \gg \tau$) mamy $\vec{\mathcal{E}} \approx 0$. Wobec tego nie popełnimy istotnego błędu (a ułatwiamy sobie obliczenia) przesuwając granice całki po czasie do $\pm\infty$.

W świetle tych uwag (podstawiając oddziaływanie (43.22) możemy zapisać prawdopodobieństwo przejścia w postaci

$$\begin{aligned} P^{(1)}(n \neq 1, l, m | 1, 0, 0) \\ = \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp \left(i\omega_n t_1 - \frac{t_1^2}{\tau^2} \right) \right. \\ \times \left. \langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (43.25)$$

gdzie wszystkie stałe wyciągnęliśmy przed znak modułu. Obliczenie tego prawdopodobieństwa sprowadza się do obliczenia całki czasowej i niezależnego od czasu elementu macierzowego pomiędzy niezaburzonymi stanami atomowymi.

Całka czasowa

Korzystamy z formuły znanej z tablic całek oznaczonych

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-px^2+qx} = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \exp \left(\frac{q^2}{4p} \right). \quad (43.26)$$

Dopasowując notację, łatwo otrzymujemy

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp \left(i\omega_n t_1 - \frac{t_1^2}{\tau^2} \right) = \sqrt{\pi\tau^2} \exp \left(-\frac{1}{4}\omega_n^2\tau^2 \right). \quad (43.27)$$

Tym samym, poszukiwane prawdopodobieństwo przejścia dane jest wzorem

$$\begin{aligned} P^{(1)}(n \neq 1, l, m | 1, 0, 0) &= \\ &= \pi \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2 \tau^2}{\hbar^2} \exp \left(-\frac{1}{4}\omega_n^2\tau^2 \right) \\ &\times \left| \langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (43.28)$$

i do obliczenia pozostaje tylko element macierzowy.

Element macierzowy $\langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle$

Wykorzystując funkcje falowe atomu wodoru, obliczmy element macierzowy w reprezentacji położeniowej

$$\begin{aligned}
 M_{lm}^{(n \neq 1)} &= \langle n \neq 1, l, m | r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle \\
 &= \int d\vec{r} \psi_{n \neq 1, lm}^*(\vec{r}) r \cos \theta \psi_{100}(\vec{r}) \\
 &= \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{00}(\theta, \varphi) \\
 &\quad \times \int_0^\infty dr r^3 R_{n \neq 1, l}(r) R_{10}(r).
 \end{aligned} \tag{43.29}$$

Faktoryzacja całek wynika oczywiście z postaci funkcji falowych. Najpierw rozważmy całkę kątową. Czynnik $\cos \theta Y_{00}$ możemy wyrazić za pomocą ogólnej formuły (36.26), ale też (co jest równoważne, lecz prostsze) wystarczy zauważyc, że (patrz wzory (36.23) i (36.24b))

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \tag{43.30}$$

skąd wynika, że

$$\cos \theta Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi). \tag{43.31}$$

Dzięki temu całka kątowa w (43.29) redukuje się do

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{3}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{3}} \delta_{l1} \delta_{m0}, \tag{43.32}$$

na mocy ortonormalności harmonik sferycznych. Element macierzowy (43.29) wyraża się więc jako

$$M_{lm}^{(n \neq 1)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \delta_{l1} \delta_{m0} I_{n \neq 1}, \tag{43.33}$$

gdzie $I_{n \neq 1}$ jest całką radialną

$$I_{n \neq 1} = \int_0^\infty dr r^3 R_{n \neq 1, l}(r) R_{10}(r). \tag{43.34}$$

Zanim omówimy tę całkę, zwróćmy uwagę, że całka kątowa (43.32) określiła regułę wyboru, która mówi, że ze stanu podstawowego $|n = 1, l = 0, m = 0\rangle$ możliwe (tj. mające różne od zera prawdopodobieństwo) są jedynie przejścia do stanów, w których $l = 1, m = 0$. Gdybyśmy dopuścili bardziej ogólny (dowolny) stan początkowy, wówczas reguła rekurencyjna (36.26) dla harmonik sferycznych dałaby ogólniejszą regułę wyboru

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0. \tag{43.35}$$

Reguła ta oznacza, że pod wpływem pola elektrycznego w kondensatorze mogą zachodzić wyłącznie przejścia $|n, l, m\rangle \rightarrow |n', l' = l \pm 1, m'\rangle$.

Całka radialna

Wracamy do obliczeń całki radialnej (43.34).

Na podstawie wzorów (16.94) i (16.96) (przy $Z = 1$) mamy

$$\begin{aligned}
 I_{n \neq 1} &= \int_0^\infty dr r^3 \left(\frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) \\
 &\quad \times L_{n-2}^{(3)}\left(\frac{2r}{na_0}\right) 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \\
 &= \frac{2^{7/2}}{a_0^3 n^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \int_0^\infty dr \frac{r^4}{na_0} \exp\left[-\frac{r}{a_0} \left(1 + \frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)}\left(\frac{2r}{na_0}\right). \quad (43.36)
 \end{aligned}$$

Zamieniamy zmienną całkowania $x = 2r/na_0$

$$I_{n \neq 1} = \frac{2^{7/2}}{a_0^3 n^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \int_0^\infty dx \frac{(na_0)^4}{2^5} x^4 \exp\left[-\frac{nx}{2} \left(1 + \frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)}(x). \quad (43.37)$$

Po uproszczeniu otrzymujemy

$$I_{n \neq 1} = \frac{a_0 n^{5/2}}{2^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}} \int_0^\infty dx x^4 \exp\left[-\frac{nx}{2} \left(1 + \frac{1}{n}\right)\right] L_{n-2}^{(3)}(x). \quad (43.38)$$

Obliczenie tej całki dla dowolnego $n \geq 2$ jest trudne (choć w zasadzie możliwe). Ograniczymy się do szczegółowego zbadania przypadku $n = 2$, a więc do przejścia ze stanu podstawowego do pierwszego stanu wzbudzonego.

Całka radialna dla $n = 2$

Gdy $n = 2$, to wtedy stwarzyszony wielomian Laguerre'a jest szczególnie prosty $L_0^{(3)}(x) \equiv 1$. Potrzebna nam całka redukuje się do

$$\int_0^\infty dx x^4 \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) = \frac{4!}{(3/2)^5} = \frac{2^8}{3^5}. \quad (43.39)$$

Podstawiając ten rezultat do wyrażenia (43.38), porządkujemy współczynniki i dostajemy

$$I_{n=2} = \frac{a_0 2^{5/2}}{2^{3/2}} \sqrt{\frac{0!}{4 \cdot 3!}} \cdot \frac{2^8}{3^5} = a_0 \frac{2^{15/2}}{3^{9/2}}. \quad (43.40)$$

Element macierzowy (43.33), dla $n = 2$ ma więc postać

$$M_{lm}^{(n=2)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \delta_{l1} \delta_{m0} \cdot a_0 \frac{2^{15/2}}{3^{9/2}} = a_0 \delta_{l1} \delta_{m0} \frac{2^{15/2}}{3^5}. \quad (43.41)$$

43.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia $|1, 0, 0\rangle \rightarrow |2, l, m\rangle$

Obliczony element macierzowy (43.41) podstawiamy do wyrażenia (43.28) otrzymując prawdopodobieństwo przejścia ze stanu podstawowego do pierwszego stanu wzbudzonego

$$P^{(1)}(2, l, m | 1, 0, 0) = \pi \frac{q^2 \mathcal{E}_0^2 \tau^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{1}{4}\omega_2^2 \tau^2\right) a_0 \delta_{l1} \delta_{m0} \frac{2^{15/2}}{3^5}, \quad (43.42)$$

gdzie, zgodnie z (43.24)

$$\omega_2 = \frac{E_I}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{3E_I}{4\hbar} = \frac{3\beta}{8\hbar a_0}. \quad (43.43)$$

Wynik (43.42) jest słuszny w ramach pierwszego rzędu rachunku zaburzeń. W zasadzie moglibyśmy próbować obliczyć całkę (43.38) dla dowolnego $n \geq 2$, lecz poprzestaniemy na uzyskanym rezultacie. Pozostaje nam jednak przedyskutować problem stosowności rachunku zaburzeń.

43.2.4 Stosowność rachunku zaburzeń

W rozdziale 21 stwierdziliśmy, że kryterium stosowności rachunku zaburzeń jest "małość" zaburzenia. Sprowadza się to do warunku (21.62), to jest do

$$|\langle m | W | p \rangle| \ll \hbar |\omega_{mp}|, \quad (43.44)$$

gdzie (w naszym przypadku) musimy podstawić $\omega_{mp} = \omega_2 = 3E_I/4\hbar$, oraz

$$|\langle m | W | p \rangle| \rightarrow |\langle 2, l, m | -q\mathcal{E}_0 r \cos \theta | 1, 0, 0 \rangle| = q\mathcal{E}_0 |M_{lm}^{(2)}|, \quad (43.45)$$

bowiem gaussowski czynnik wykładniczy w zaburzeniu (43.22) jest ograniczony przez 1. A zatem w omawianej sytuacji (atom wodoru w kondensatorze) warunek stosowności ma postać

$$q\mathcal{E}_0 |M_{lm}^{(2)}| \ll \frac{3}{4}E_I. \quad (43.46)$$

Podstawiamy $E_I = \beta/2a_0$ oraz element macierzowy $M_{lm}^{(2)}$ i dostajemy

$$\frac{2^{15/2}}{3^5} q\mathcal{E}_0 a_0 \ll \frac{3\beta}{8a_0}. \quad (43.47)$$

Porządkując czynniki liczbowe (potrzebujemy oszacowania, a nie dokładnych wartości) otrzymujemy warunek

$$q\mathcal{E}_0 \ll \frac{\beta}{2a_0^2} \implies \mathcal{E}_0 \ll \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{2a_0^2} \quad (43.48)$$

na amplitudę natężenia pola elektrycznego w kondensatorze pozwalającą na zastosowanie rachunku zaburzeń. Wynik ten jest identyczny z warunkiem (22.70), (extra czynnik 1/2

nie ma znaczenia przy oszacowaniach) otrzymanym w dyskusji stosowalności rachunku zaburzeń do opisu oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną. Biorąc obliczone tam wartości stwierdzamy, że pole w kondensatorze powinno spełniać

$$\mathcal{E}_0 \ll 3 \cdot 10^{11} \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right). \quad (43.49)$$

Jeżeli okładki kondensatora są oddalone o $d = 1$ mm, to warunek (43.49) odpowiada napięciu $U_0 = \mathcal{E}_0 d$ spełniającemu

$$U_0 \ll 3 \cdot 10^8 \text{ V}, \quad (43.50)$$

a to jest napięcie ogromne. Rachunek zaburzeń jest więc z pewnością stosowalny.

43.3 Przybliżenie sekularne

43.3.1 Uwagi wstępne

Zależny od czasu rachunek zaburzeń (pierwszego rzędu) jest stosowalny dla krótkich czasów

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle m | W_c | p \rangle|}. \quad (43.51)$$

gdzie W_c szacuje amplitudę zaburzenia (patrz relacja (21.60) i jej dyskusja). Oznacza to, że zaburzenie powinno być małe. W przeciwnym wypadku (tzn. gdy $|\langle m | W_c | p \rangle|$ duże) stosowalność rachunku zaburzeń jest ograniczona do bardzo krótkich czasów. Jeśli więc chcemy badać zachowanie układów fizycznych dla czasów długich to na ogół potrzebujemy innych niż rachunek zaburzeń metod obliczeniowych. Przedstawimy tu zasadnicze idee tzw. przybliżenia sekularnego stosowalnego dla długich czasów, a więc nie wymagających "słabości" oddziaływania.

Punkt wyjścia naszych rozważań jest podobny jak w przypadku rachunku zaburzeń. Niech H_0 oznacza hamiltonian pewnego układu fizycznego. Przyjmujemy, że znamy rozwiązanie zagadnienia własnego $H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle$, a stany $|n\rangle$ tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni stanów. Układ ten jest następnie zaburzony zewnętrznym oddziaływaniem $V(t)$. Stany układu muszą więc spełniać równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle, \quad (43.52)$$

przy pewnym warunku początkowym $|\psi(t = t_0)\rangle = |\psi_0\rangle$. Szukamy rozwiązania tego równania w postaci

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle C_n(t) e^{-iE_n^{(0)}(t-t_0)/\hbar}, \quad (43.53)$$

W rozdziale 21 (patrz (21.7)) pokazaliśmy, że równanie Schrödingera (43.52) jest równoważne układowi równań dla amplitud $C_n(t)$

$$\frac{d}{dt} C_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t), \quad (43.54)$$

przy warunku początkowym $C_m(t_0) = \langle m | \psi_0 \rangle$. Układ ten jest na ogół bardzo trudny, lub wręcz niemożliwy, do rozwiązywania. Rachunek zaburzeń był jedną z przybliżonych metod jego badania, a teraz omówimy inną.

43.3.2 Stany istotne w okolicach rezonansu

Metoda, którą będziemy omawiać, bazuje na założeniu, że oddziaływanie ma silnie rezonansowy charakter. Aby to dobrze określić, rozważymy zaburzenie postaci cosinusoidalnej

$$V(t) = \frac{W}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right). \quad (43.55)$$

Przyjmiemy następnie, że częstotliwość zaburzenia jest bardzo bliska jednej z częstotliwości własnych badanego układu fizycznego, to jest

$$\omega \approx |\omega_{kp}| = \left| \frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} \right|. \quad (43.56)$$

Mówimy, że oddziaływanie jest bliskie rezonansowi z przejściem $|p\rangle \leftrightarrow |k\rangle$. Zakładamy ponadto, że wszystkie inne częstotliwości własne układu $|\omega_{mn}|$ (przy czym $m, n \neq k, p$) są znacznie różne od częstotliwości ω charakteryzującej zaburzenie.

Założymy dalej, że w chwili początkowej t_0 układ znajdował się (z prawdopodobieństwem 1) w stanie $|p\rangle$. A zatem dla układu równań (43.54) przyjmujemy warunek początkowy

$$C_m(t_0) = \delta_{mp}. \quad (43.57)$$

ponieważ zaburzenie ma częstotliwość spełniającą (43.56) więc na podstawie rachunku zaburzeń spodziewamy się, że jedynie prawdopodobieństwa przejść $|p\rangle \leftrightarrow |k\rangle$ będą znaczące, podczas gdy inne przejścia (choć nie zabronione) mają znacznie małe prawdopodobieństwa. Wniosek ten oczywiście przenosi się na amplitudy prawdopodobieństwa

$$\begin{aligned} C_p(t), C_k(t) & - \text{ znaczące;} \\ C_m(t), (m \neq k, p) & - \text{ bardzo małe.} \end{aligned} \quad (43.58)$$

W związku z tym możemy przeanalizować układ równań (43.54), wyodrębniając w nim równania i składniki dotyczące amplitud znaczących i znikomych.

- Równanie dla $m = p$.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) &= \langle p | V(t) | p \rangle C_p(t) \\ &+ \langle p | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{pk}(t-t_0)} C_k(t) \\ &+ \sum_{n \neq p, k} \langle p | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{pn}(t-t_0)} C_n(t). \end{aligned} \quad (43.59)$$

- Równanie dla $m = k$.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) &= \langle k | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{kp}(t-t_0)} C_p(t) \\ &+ \langle k | V(t) | k \rangle C_k(t) \\ &+ \sum_{n \neq p, k} \langle k | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{kn}(t-t_0)} C_n(t). \end{aligned} \quad (43.60)$$

- Równania dla pozostałych m , ($m \neq p, k$).

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) &= \langle m | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{mp}(t-t_0)} C_p(t) \\ &+ \langle m | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{mk}(t-t_0)} C_k(t) \\ &+ \sum_{n \neq p, k} \langle m | V(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}(t-t_0)} C_n(t). \end{aligned} \quad (43.61)$$

Równania (43.59)–(43.61) są nadal ścisłe, nie zrobiliśmy niczego poza ich przegrupowaniem.

43.3.3 Zaniedbanie stanów nierezonansowych

Poczynimy teraz następujące przybliżenie. Układ znajdował się początkowo w stanie $|p\rangle$. Prawdopodobieństwa przejść $|p\rangle \leftrightarrow |m\rangle$ są (dla $m \neq p, k$) znikomo małe. A zatem amplitudy prawdopodobieństwa $C_m(t)$ znalezienia układu w stanie $|m\rangle$ są praktycznie niezmienione

$$C_m(t) \approx C_m(t_0) = 0, \quad \text{dla } m \neq p, k. \quad (43.62)$$

W skutek tego przybliżenia, w równaniach (43.59)–(43.61) znikną wyrazy zawierające sumy. W rezultacie mamy przybliżony układ równań

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) &= \langle p | V(t) | p \rangle C_p(t) \\ &+ \langle p | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{pk}(t-t_0)} C_k(t), \end{aligned} \quad (43.63a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t), &= \langle k | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{kp}(t-t_0)} C_p(t) \\ &+ \langle k | V(t) | k \rangle C_k(t), \end{aligned} \quad (43.63b)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) &= \langle m | V(t) | p \rangle e^{i\omega_{mp}(t-t_0)} C_p(t) \\ &+ \langle m | V(t) | k \rangle e^{i\omega_{mk}(t-t_0)} C_k(t). \end{aligned} \quad (43.63c)$$

Układ ten nadal zawiera nieskończenie wiele równań (numer m przebiega wszystkie stany własne H_0 za wyjątkiem p i k). Tym niemniej spodziewamy się, że tę trudność można jakoś obejść, bo amplitudy $C_m(t)$ powinny być bardzo (zaniedbywalnie) małe. Stwierdzamy, że mamy niewątpliwe uproszczenia, bowiem dwa pierwsze równania zawierają jedynie dwie amplitudy dotyczące stanów bliskich rezonansowi. Ceną za te uproszczenia jest jednak przybliżony charakter równań (43.63).

43.3.4 Zaniedbanie składników szybko oscylujących

Do równań (43.63) podstawimy teraz oddziaływanie (43.55) i dla prostoty położymy $t_0 = 0$. Dostajemy więc

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) &= \frac{1}{2} W_{pp} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) C_p(t) \\ &+ \frac{1}{2} W_{pk} \left(e^{i(\omega+\omega_{pk})t} + e^{-i(\omega-\omega_{pk})t} \right) C_k(t) \end{aligned} \quad (43.64a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) &= \frac{1}{2} W_{kp} \left(e^{i(\omega+\omega_{kp})t} + e^{-i(\omega-\omega_{kp})t} \right) C_p(t) \\ &+ \frac{1}{2} W_{kk} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right) C_k(t) \end{aligned} \quad (43.64b)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) &= \frac{1}{2} W_{mp} \left(e^{i(\omega+\omega_{mp})t} + e^{-i(\omega-\omega_{mp})t} \right) C_p(t) \\ &+ \frac{1}{2} W_{mk} \left(e^{i(\omega+\omega_{mk})t} + e^{-i(\omega-\omega_{mk})t} \right) C_k(t), \end{aligned} \quad (43.64c)$$

gdzie oznaczyliśmy element macierzowy $W_{ab} = \langle a | W | b \rangle$. Dla ustalenia uwagi przyjmijmy

$$\begin{aligned} |p\rangle &- \text{ stan o niższej energii,} \\ |k\rangle &- \text{ stan o wyższej energii,} \end{aligned} \quad (43.65)$$

zatem możemy wprowadzić oznaczenie

$$\omega_0 = \omega_{kp} = -\omega_{pk} = \frac{E_k^{(0)} - E_p^{(0)}}{\hbar} > 0. \quad (43.66)$$

Ustalenie to ma charakter pomocniczy a nie zasadniczy. Zaburzenie ma (przypominamy) częstotliwość bliską rezonansowi, to jest $\omega \approx \omega_0$.

Czynniki wykładnicze typu $e^{i\Omega t}$ występujące w równaniach układu (43.64) oscylują wraz z upływem czasu. Wyrazy zawierające bliskie zeru częstotliwości

- $\omega - \omega_{kp} = \omega - \omega_0$ (pierwsze równanie, trzeci składnik),
- $\omega + \omega_{pk} = \omega - \omega_0$ (drugie równanie, drugi składnik),

oscylują stosunkowo wolno (rezonansowy charakter zaburzenia $V(t)$). Pozostałe czynniki wykładnicze zależą od względnie dużych częstotliwości i oscylują szybko. Jeżeli czas t jest dostatecznie długi, to szybko oscylujące członki uśredniają się do zera. Ograniczając się do czasów większych niż odwrotności istotnie różnych od zera częstotliwości, możemy zaniedbać

szybko oscylujące człony. W ten sposób układ równań (43.64) przybliżymy równaniami

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_p(t) = \frac{1}{2} W_{pk} e^{i(\omega-\omega_0)t} C_k(t) \quad (43.67a)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) = \frac{1}{2} W_{kp} e^{-i(\omega-\omega_0)t} C_p(t) \quad (43.67b)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) = 0. \quad (43.67c)$$

Zwróćmy uwagę, że tutaj czas t nie ma ograniczenia z góry [por. (21.60) w rachunku zaburzeń], może być dowolnie duży. Oczywiście trzecie równanie powyższego układu ma trywialne rozwiązanie $C_m(t) = 0$ dla $(m \neq p, k)$, zgodne z przyjętym założeniem (43.62).

Równania (43.67) stanowią efekt przybliżenia sekularnego. Polega ono na:

- wybraniu stanów istotnych w danym problemie (będących praktycznie w rezonansie z zaburzeniem);
- zaniedbaniu składników (tzw. niesekularnych) zawierających czynniki, które szybko oscylują w czasie.

Do dalszej dyskusji pozostaje więc układ pierwszych dwóch równań (43.67), w których oznaczamy

$$A = \frac{W_{kp}}{2\hbar} = \frac{\langle k | W | p \rangle}{2\hbar}, \quad \Delta = \omega - \omega_0. \quad (43.68)$$

Mamy więc układ równań postaci

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} C_p(t) &= -iA e^{i\Delta t} C_k(t) \\ \frac{d}{dt} C_k(t) &= -iA^* e^{-i\Delta t} C_p(t). \end{aligned} \quad (43.69)$$

Układ ten można rozwiązywać na różne sposoby. Najpierw jednak wprowadzimy amplitudy pomocnicze

$$C_p(t) = e^{i\Delta t/2} b_p(t), \quad C_k(t) = e^{-i\Delta t/2} b_k(t). \quad (43.70)$$

Podstawiając je do równań (43.69) wykonujemy niezbędne różniczkowania i zauważamy, że czynniki wykładnicze $e^{\pm i\Delta t/2}$ skrócają się. W rezultacie dostaniemy układ równań dla amplitud pomocniczych

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_p(t) &= -\frac{i\Delta}{2} b_p(t) + iA b_k(t), \\ \frac{d}{dt} b_k(t) &= -iA^* b_p(t) + \frac{i\Delta}{2} b_k(t), \end{aligned} \quad (43.71)$$

który można zapisać w postaci macierzowej

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} b_p(t) \\ b_k(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}i\Delta & -iA \\ -iA^* & \frac{1}{2}i\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_p(t) \\ b_k(t) \end{pmatrix}. \quad (43.72)$$

Otrzymany układ równań jest praktycznie identyczny z równaniami (40.76) otrzymanymi przy badaniu spinu $\frac{1}{2}$ w zmiennym polu magnetycznym. W zasadzie więc moglibyśmy, dopasowując oznaczenia, od razu wykorzystać rozwiązania (40.85). Pouczające jest jednak zastosowanie innej, równoważnej metody rachunkowej.

43.3.5 Rozwiążanie równań

W rozdziale 25) rozwiązywaliśmy układ równań różniczkowych pierwszego rzędu o stałych współczynnikach (a więc taki jak równania (43.72)) metodą macierzową. Tutaj naszkicujemy całkiem inny sposób rozwiązania. Weźmy pierwsze z równań układu (43.71) i zróżniczkujmy je względem czasu.

$$\frac{d^2 b_p}{dt^2} = -\frac{i\Delta}{2} \frac{db_p}{dt} + iA \frac{db_k}{dt}. \quad (43.73)$$

Z pomocą drugiego równania układu (43.71) eliminujemy pochodną czasową amplitudy b_k . Otrzymujemy

$$\frac{d^2 b_p}{dt^2} = -\frac{1}{2}i\Delta \frac{db_p}{dt} + \frac{1}{2}A\Delta b_k - |A|^2 b_p. \quad (43.74)$$

Z pierwszego równania układu obliczamy amplitudę b_k

$$b_k = \frac{i}{A} \frac{db_p}{dt} - \frac{\Delta}{2A} b_p. \quad (43.75)$$

Możemy więc wyeliminować z równania (43.74) amplitudę b_k otrzymując równanie tylko dla amplitudy b_p

$$\begin{aligned} \frac{d^2 b_p}{dt^2} &= -\frac{1}{2}i\Delta \frac{db_p}{dt} + \frac{1}{2}A\Delta \left(\frac{i}{A} \frac{db_p}{dt} - \frac{\Delta}{2A} b_p \right) - |A|^2 b_p \\ &= -\left(|A|^2 + \frac{1}{4}\Delta^2 \right) b_p. \end{aligned} \quad (43.76)$$

Układ dwóch równań pierwszego rzędu sprowadziliśmy do jednego równania rzędu drugiego. Uzyskane równanie dla amplitudy b_p jest równaniem typu oscylatora harmonicznego, więc ma rozwiązanie postaci

$$b_p(t) = a \sin(\chi t) + b \cos(\chi t), \quad \chi = \sqrt{|A|^2 + \frac{1}{4}\Delta^2}, \quad (43.77)$$

zaś liczby a i b trzeba wyznaczyć na podstawie warunków początkowych. Zanim to zrobimy, obliczmy, z równania (43.75) drugą amplitudę

$$\begin{aligned} b_k(t) &= \frac{i}{A} (a\chi \cos(\chi t) - b\chi \sin(\chi t)) - \frac{\Delta}{2A} (a \sin(\chi t) + b \cos(\chi t)) \\ &= \left(\frac{ia\chi}{A} - \frac{b\Delta}{2A} \right) \cos(\chi t) - \left(\frac{ib\chi}{A} + \frac{a\Delta}{2A} \right) \sin(\chi t) \end{aligned} \quad (43.78)$$

Warunki początkowe dla amplitud pomocniczych wynikają z relacji (43.70) oraz (43.57). Stosując je do powyższych rezultatów, dostajemy parę równań

$$\begin{aligned} b_p(0) &= 1 = b \\ b_k(0) &= 0 = \frac{1}{A} \left(ia\chi - \frac{1}{2} b\Delta \right). \end{aligned} \quad (43.79)$$

Rozwiążanie względem a i b jest trywialne

$$b = 1, \quad a = -\frac{i\Delta}{2\chi}. \quad (43.80)$$

Podstawiając wyliczone stałe do rozwiązań (43.77) i (43.78) dostajemy

$$\begin{aligned} b_p(t) &= \cos(\chi t) - \left(\frac{i\Delta}{2\chi} \right) \sin(\chi t) \\ b_k(t) &= \frac{1}{A} \left(\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}\Delta \right) \cos(\chi t) - \frac{1}{A} \left(i\chi - \frac{i\Delta^2}{4\chi} \right) \sin(\chi t) \\ &= -\frac{i|A|^2}{A\chi} \sin(\chi t), \end{aligned} \quad (43.81)$$

gdzie w ostatniej linii wykorzystaliśmy definicję parametru χ .

Wracając (zgodnie z (43.70)) do pierwotnych amplitud prawdopodobieństwa, podsuumujemy nasze rozwiązanie, pisząc

$$\begin{aligned} C_p(t) &= e^{i\Delta t/2} \left[\cos(\chi t) - \left(\frac{i\Delta}{2\chi} \right) \sin(\chi t) \right] \\ C_k(t) &= -\frac{i|A|^2}{A\chi} e^{-i\Delta t/2} \sin(\chi t), \end{aligned} \quad (43.82)$$

gdzie χ jest określone w (43.77), zaś A oraz Δ w (43.68). Jak już wspominaliśmy rozwiązywany tu układ (43.72) jest w pełni analogiczny do równań (40.76). Uzyskane tu rozwiązania (43.82) są (po dopasowaniu oznaczeń i warunków początkowych) zgodne z rozwiązaniami (40.85). Zgodność tą jeszcze lepiej widać gdy obliczymy odpowiednie prawdopodobieństwa. Nasz układ początkowo znajdował się w stanie $|p\rangle$. Zatem $|C_k(t)|^2$ odpowiada prawdopodobieństwu przejścia $|p\rangle \rightarrow |k\rangle$ i wynosi

$$P_{p \rightarrow k}(t) = \frac{|A|^2}{\chi^2} \sin^2(\chi t). \quad (43.83)$$

Natomiast $|C_p(t)|^2$ jest prawdopodobieństwem tego, że układ pozostanie w stanie $|p\rangle$

$$P_{pp}(t) = \cos^2(\chi t) + \frac{\Delta^2}{4\chi^2} \sin^2(\chi t). \quad (43.84)$$

Prawdopodobieństwa te ewidentnie sumują się do jedynki. Ich postać jest formalnie identyczna (z dokładnością do oznaczeń) z prawdopodobieństwami (40.100) opisującymi oscylacje Rabiego spinu $\frac{1}{2}$ w zmiennym polu magnetycznym. Wobec tej zbieżności formalnego

kształtu rozwiązań stwierdzamy, że i tutaj będziemy mieć do czynienia z oscylacjami Rabiego. Dyskusja wyników oczywiście przebiega dalej tak samo, mimo, że w aktualnej sytuacji nie ustaliliśmy fizycznego charakteru układu niezaburzonego, ani też nie określiliśmy fizycznego sensu zaburzenia. Widzimy jednak jak przydatne może być przybliżenie sekularne. Oscylacje Rabiego mogą trwać dowolnie długo, a nie mamy tu żadnego ograniczenia (z góry) na czas trwania efektu.

* * * * *

Rozdział 44

Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną

* * * * *

Część III

ZAGADNIENIA DODATKOWE

Rozdział 45

Oscylator harmoniczny w reprezentacji energetycznej

45.1 Wprowadzenie

W rozdziale 7 omawialiśmy jednowymiarowy kwantowo-mechaniczny oscylator harmoniczny, czyli układ fizyczny, którego hamiltonian (patrz (7.10)) ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2. \quad (45.1)$$

Przyjmując postulaty (4.106) i (4.108) skonstruowaliśmy stacjonarne równanie Schrödingera. Następnie rozwiązaliśmy to równanie znajdując funkcje (7.51) $\psi_n(x)$ – funkcje własne hamiltonianu i odpowiednie energie własne

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (45.2)$$

Spójrzmy na otrzymane wyniki nieco formalniej. Dla hamiltonianu można wypisać zagadnienie własne w języku przestrzeni Hilberta

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle, \quad (45.3)$$

przy czym z hermitowskości \hat{H} wynika, że $E_n \in \mathbb{R}$. Ponadto wektory własne $|\phi_n\rangle$ tworzą bazę ortonormalną i zupełną

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \hat{\mathbf{1}}, \quad (45.4)$$

bowiem mamy tu do czynienia z dyskretnym zbiorem wartości własnych. Oczywiście w przestrzeni stanów rozpiętej przez wektory $|\phi_n\rangle$ możemy wprowadzić reprezentację położeniową. Wówczas, zgodnie z (10.9), możemy napisać

$$\phi_n(x) = \langle x|\phi_n\rangle, \quad (45.5)$$

nazywając jednocześnie tę wielkość funkcją falową oscylatora w reprezentacji położeniowej. Oczywiście sensowne jest uważać, że funkcje falowe $\psi_n(x)$ dane w (7.51) – funkcje własne hamiltonianu (45.1) – są tożsame z formalnymi funkcjami $\langle x|\phi_n\rangle$. Pokażemy dalej, że tak rzeczywiście jest.

45.2 Operatory anihilacji i kreacji – ogólna teoria

Przedstawiona tu metoda wprowadzenia operatorów anihilacji i kreacji bazuje na pierwszej części¹ szóstego rozdziału podręcznika Feynmana [9].

Nasze rozważania rozpoczniemy od założenia, że istnieje pewna przestrzeń Hilberta (być może nieskończona wiele wymiarowa) w której będzie działać niehermitowski operator \hat{a} i jego sprzężenie \hat{a}^\dagger . Założymy ponadto, że te dwa operatory spełniają kanoniczną relację komutacyjną²

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1. \quad (45.6)$$

Podkreślmy, że tak naprawdę istotny jest wyłącznie postulat (45.6). Na jego podstawie skonstruujemy odpowiednią przestrzeń Hilberta, a także zbadamy szereg bardzo ważnych własności obu operatorów. Tok naszego rozumowania podzielimy na serię lematów i twierdzeń, które kolejno udowodnimy.

Lemat 45.1 *Operator $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ ma pewien wektor własny $|z\rangle$ odpowiadający rzeczywistej wartości własnej z , tzn.*

$$\hat{N}|z\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad \text{przy czym } z \in \mathbb{R}. \quad (45.7)$$

Dowód. Teza wynika z faktu, że operator $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ jest hermitowski i dalej z własności operatorów hermitowskich. ■

Uwaga : Wektor $|z\rangle$ – wektor własny operatora hermitowskiego – można unormować.

W dalszych rozważaniach przyjmiemy, że jest on unormowany, tzn.

$$\| |z\rangle \|^2 = 1, \quad \text{lub} \quad \langle z | z \rangle = 1. \quad (45.8)$$

Lemat 45.2 *Wartość własna operatora \hat{N} jest (rzeczywista) nieujemna: $z \in \mathbb{R}_+$.*

Dowód. Ponieważ $|z\rangle$ oznacza unormowany wektor własny operatora \hat{N} , zatem

$$\begin{aligned} z &= z \langle z | z \rangle = \langle z | z | z \rangle = \langle z | \hat{a}^\dagger \hat{a} | z \rangle = \left(\langle z | \hat{a}^\dagger \right) \left(\hat{a} | z \rangle \right) \\ &= \left(\hat{a} | z \rangle \right)^\dagger \left(\hat{a} | z \rangle \right) = \| \hat{a} | z \rangle \|^2. \end{aligned} \quad (45.9)$$

Widzimy, że liczba z jest równa normie pewnego wektora, wobec tego jest to liczba rzeczywista i nieujemna. ■

Lemat 45.3 *Obowiązują następujące relacje komutacyjne*

$$[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad (45.10a)$$

$$[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger. \quad (45.10b)$$

¹Warto zauważyć, że Feynman zatytułował tę część: "Pewne proste zadanie matematyczne".

²Oczywiście poza tym mamy $[\hat{a}, \hat{a}] = 0 = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]$.

Dowód. Korzystamy z formuły (4.27b) i z kanonicznej relacji komutacyjnej (45.6). Otrzymujemy

$$\begin{aligned} [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] &= \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = \hat{a}^\dagger \cdot 0 + (-1)\hat{a}. \\ [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger + 0 \cdot \hat{a}, \end{aligned} \quad (45.11)$$

co kończy dowód. ■

Lemat 45.4 *Ket $|z'\rangle = \hat{a}|z\rangle$ jest stanem własnym operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ odpowiadającym wartością własną $(z-1)$, to jest*

$$\hat{N}\hat{a}|z\rangle = (z-1)\hat{a}|z\rangle. \quad (45.12)$$

Dowód. Jeżeli $\hat{a}|z\rangle \neq 0$, to wówczas mamy

$$\hat{N}\hat{a}|z\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}|z\rangle. \quad (45.13)$$

Ze względu na relację komutacyjną (45.10a) możemy napisać $\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} = \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a}$, a zatem

$$\hat{N}\hat{a}|z\rangle = \hat{a}(\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1)|z\rangle = \hat{a}z|z\rangle - \hat{a}|z\rangle = (z-1)(\hat{a}|z\rangle), \quad (45.14)$$

gdzie skorzystaliśmy też z (45.7). Wektor $\hat{a}|z\rangle$ jest więc stanem własnym operatora \hat{N} z wartością własną $(z-1)$. ■

Lemat 45.5 *Ket $\hat{a}^\dagger|z\rangle$ jest stanem własnym operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ i odpowiada wartością własną $(z+1)$, to jest*

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|z\rangle = (z+1)\hat{a}^\dagger|z\rangle. \quad (45.15)$$

Dowód. Dowód jest analogiczny do poprzedniego, tutaj jednak korzystamy z relacji komutacyjnej (45.10b) zamiast (45.10a). ■

Lemat 45.6 *Normy wektorów $\hat{a}|z\rangle$ oraz $\hat{a}^\dagger|z\rangle$ wynoszą odpowiednio*

$$\|\hat{a}|z\rangle\| = \sqrt{z}, \quad \|\hat{a}^\dagger|z\rangle\| = \sqrt{z+1}. \quad (45.16)$$

Dowód. Pierwsza norma wynika automatycznie z dowodu lematu 45.2, (patrz (45.9)). Drugą relację dowodzimy analogicznie

$$\|\hat{a}^\dagger|z\rangle\|^2 = (\hat{a}^\dagger|z\rangle)^\dagger (\hat{a}^\dagger|z\rangle) = \langle z|\hat{a}\hat{a}^\dagger|z\rangle. \quad (45.17)$$

Z kanonicznej relacji komutacyjnej mamy $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1$, wobec tego

$$\begin{aligned} \|\hat{a}^\dagger|z\rangle\|^2 &= \langle z|\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1\right)|z\rangle = \langle z|\hat{a}^\dagger\hat{a}|z\rangle + \langle z|z\rangle \\ &= \|\hat{a}|z\rangle\|^2 + 1 = z + 1, \end{aligned} \quad (45.18)$$

co wynika stąd, że wektor $|z\rangle$ jest unormowany i z pierwszej części tezy, a więc mamy drugą część tezy (45.16), co kończy dowód. ■

Lemat 45.7 *Jeśli wektor $\hat{a}^n |z\rangle \neq 0$, to jest on wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej $(z - n)$:*

$$\hat{N}\hat{a}^n |z\rangle = (z - n) \hat{a}^n |z\rangle \quad (45.19)$$

Dowód. Dowód przez indukcję. Przypadek $n = 1$ wykazaliśmy w (45.12). Zasadniczą rolę w dowodzie odgrywa relacja $\hat{N}\hat{a} = \hat{a}\hat{N} - \hat{a}$, która wynika z (45.10a). Otrzymujemy wtedy

$$\begin{aligned} \hat{N} [\hat{a}^{n+1} |z\rangle] &= \hat{N}\hat{a} [\hat{a}^n |z\rangle] = (\hat{a}\hat{N} - \hat{a}) [\hat{a}^n |z\rangle] \\ &= \hat{a}\hat{N} [\hat{a}^n |z\rangle] - \hat{a}^{n+1} |z\rangle. \end{aligned} \quad (45.20)$$

Na mocy założenia indukcyjnego, którym jest (45.19), dalej uzyskujemy

$$\begin{aligned} \hat{N} [\hat{a}^{n+1} |z\rangle] &= \hat{a}(z - n) \hat{a}^n |z\rangle - \hat{a}^{n+1} |z\rangle \\ &= (z - n - 1) \hat{a}^{n+1} |z\rangle, \end{aligned} \quad (45.21)$$

bowiem $(z - n)$ jest liczbą. Teza (45.19) słuszna dla pewnego n jest więc również słuszna dla $n + 1$. Na mocy zasadys indukcji matematycznej kończy to dowód. ■

Lemat 45.8 *Istnieje taka liczba całkowita, że*

$$\hat{a}^n |z\rangle \neq 0, \quad \text{lecz} \quad \hat{a}^{n+1} |z\rangle = 0, \quad (45.22)$$

Dowód. Z poprzedniego lematu wynika, że $\hat{a}^n |z\rangle$ jest wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej $(z - n)$. Lemat 45.2 mówi, że wartości własne \hat{N} są nieujemne. Dla dostatecznie dużego n będziemy mieli $(z - n) < 0$. Otrzymujemy więc sprzeczność. Wobec tego, musi istnieć taka dodatnia liczba całkowita, że warunki (45.22) będą spełnione, co kończy dowód. ■

Twierdzenie 45.1 *Wartości własne z operatora \hat{N} zdefiniowane w (45.7) są nieujemnymi liczbami całkowitymi. Co więcej, istnieje unormowany wektor własny $|0\rangle$ operatora \hat{N} , taki że*

$$\hat{a} |0\rangle = 0, \quad (45.23)$$

który nazwiemy stanem prózni.

Dowód. Wektor $\hat{a}^n |z\rangle$ jest wektorem własnym operatora \hat{N} odpowiadającym wartości własnej $z - n$, możemy więc go unormować i zapisać w postaci

$$|z - n\rangle = \frac{\hat{a}^n |z\rangle}{\|\hat{a}^n |z\rangle\|}. \quad (45.24)$$

Niech n będzie liczbą całkowitą taką, że spełniony jest warunek (45.22). Oznacza to, że

$$\hat{a} |z - n\rangle = 0, \quad (45.25)$$

więc norma uzyskanego wektora wynosi

$$\|\hat{a}|z-n\rangle\| = 0. \quad (45.26)$$

A zatem, z pierwszej z relacji (45.16) wynika, że

$$\|\hat{a}|z-n\rangle\| = \sqrt{z-n} = 0. \quad (45.27)$$

Implikuje to, że $z = n$. Wartości własne z operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ są więc nieujemnymi liczbami całkowitymi. Ponadto, wnioskujemy, że istnieje unormowany wektor $|0\rangle$, dla którego relacja (45.22) jest spełniona i to dla $n = 0$, bowiem wtedy $|z = 0\rangle \neq 0$, zaś $\hat{a}|z = 0\rangle = 0$. ■

Twierdzenie 45.2 *Zgodnie z twierdzeniem 45.1, przez $|n\rangle$ oznaczamy unormowany stan własny operatora \hat{N} , który odpowiada wartości własnej n – nieujemnej liczbie całkowitej. Wówczas, wektory*

$$|n-1\rangle = \frac{\hat{a}|n\rangle}{\sqrt{n}}, \quad \text{oraz} \quad |n+1\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger|n\rangle}{\sqrt{n+1}}, \quad (45.28)$$

sq stanami własnymi operatora \hat{N} . Relacje te pozwalają na skonstruowanie wszystkich stanów własnych operatora \hat{N} , przy założeniu, że przynajmniej jeden z nich jest dany (znany). Formuły (45.28) można zapisać równoważnie

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (45.29a)$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (45.29b)$$

Dowód. W lemacie 45.4 wykazaliśmy, że wektor $\hat{a}|n\rangle$ jest stanem własnym \hat{N} należącym do wartości własnej $(n-1)$. Oznacza to, że (zgodnie z wprowadzoną notacją) $\hat{a}|n\rangle$ jest wektorem proporcjonalnym do wektora $|n-1\rangle$, tzn. $\hat{a}|n\rangle \sim |n-1\rangle$. Pozostaje ustalić współczynnik proporcjonalności. Z lematu 45.6 wynika, że norma $\|\hat{a}|n\rangle\| = \sqrt{n}$. Wobec tego wektor

$$\frac{\hat{a}|n\rangle}{\|\hat{a}|n\rangle\|} = \frac{\hat{a}|n\rangle}{\sqrt{n}} = |n-1\rangle, \quad (45.30)$$

jest unormowanym wektorem własnym \hat{N} z wartością własną $(n-1)$. A zatem jest on równy wektorowi $|n-1\rangle$. Pierwsza część twierdzenia jest więc dowiedziona.

Dla dowodu drugiej z relacji (45.28) skorzystamy z pierwszej, już udowodnionej. Zastosujemy ją jednak dla $n = m + 1$, czyli mamy

$$|m\rangle = \frac{\hat{a}|m+1\rangle}{\sqrt{m+1}}. \quad (45.31)$$

Działając operatorem \hat{a}^\dagger na obie strony dostajemy

$$\hat{a}^\dagger|m\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger\hat{a}|m+1\rangle}{\sqrt{m+1}}. \quad (45.32)$$

Na mocy (45.7) otrzymujemy dalej

$$\hat{a}^\dagger |m\rangle = \frac{(m+1)|m+1\rangle}{\sqrt{m+1}}, \quad (45.33)$$

a stąd już wynika druga formuła (45.28), co oczywiście kończy dowód. ■

Twierdzenie 45.3 *Stan własny $|n\rangle$ operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ można skonstruować jako*

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle, \quad (45.34)$$

jeśli tylko stan prózni $|0\rangle$ zdefiniowany w (45.23) jest znany lub dany.

Dowód. Dowód przeprowadzamy przez indukcję z (45.29b). Dla $n = 1$ mamy

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!}} \hat{a}^\dagger |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!}} \sqrt{1} |1\rangle = |1\rangle, \quad (45.35)$$

tak jak to być powinno. Dalej, dla $n + 1$ dostajemy

$$\begin{aligned} |n+1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(n+1)!}} (\hat{a}^\dagger)^{n+1} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \sqrt{n+1} |n+1\rangle = |n+1\rangle, \end{aligned} \quad (45.36)$$

gdzie, przechodząc do drugiej linii, wykorzystaliśmy założenie indukcyjne. ■

Twierdzenie to jasno określa sposób konstrukcji stanów własnych operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$. Musimy najpierw zbudować (znać) stan podstawowy – stan prózni $|0\rangle$, który powinien być wyznaczony jednoznacznie. Jeśli tak nie jest, to musimy dodatkowo dysponować zupełnym zbiorem komutujących obserwabli³, które będą klasyfikować stany prózni za pomocą dodatkowych liczb kwantowych, ale tym problemem nie będziemy się tu zajmować. Znajdując w ten sposób odpowiedni unormowany stan prózni, możemy następnie zbudować stany $|n\rangle$ stosując operator kreacji zgodnie z przepisem (45.34).

Twierdzenie 45.4 *Stany własne $|n\rangle$ określone w (45.34) są ortonormalne, to jest*

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}. \quad (45.37)$$

Dowód. Ortogonalność wynika z faktu, że stany $|n\rangle$ są unormowanymi stanami własnymi hermitowskiego operatora \hat{N} . Bez straty ogólności możemy przyjąć $n \geq m$, ponieważ $\langle n | m \rangle = \langle m | n \rangle^*$. Wówczas, z (45.34) dostajemy

$$\langle n | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{n! m!}} \langle 0 | \hat{a}^n (\hat{a}^\dagger)^m | 0 \rangle. \quad (45.38)$$

³O ZZOK – zupełnym zbiorze obserwabli komutujących – jest mowa w innych rozdziałach.

Z drugiej strony mamy relacje komutacyjne

$$\begin{aligned}\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^m - (\hat{a}^\dagger)^m \hat{a} &= [\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^m] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^{m-1}] + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] (\hat{a}^\dagger)^{m-1} \\ &= \hat{a}^\dagger [\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^{m-1}] + (\hat{a}^\dagger)^{m-1}.\end{aligned}\quad (45.39)$$

Wielokrotnie stosując takie rozumowanie, w końcu otrzymamy

$$\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^m - (\hat{a}^\dagger)^m \hat{a} = m(\hat{a}^\dagger)^{m-1}, \quad (45.40)$$

co można też wykazać stosując indukcję matematyczną. Idąc dalej stwierdzamy, że

$$\begin{aligned}\langle n | m \rangle &= \frac{1}{\sqrt{n! m!}} \langle 0 | \hat{a}^{n-1} [m(\hat{a}^\dagger)^{m-1} + (\hat{a}^\dagger)^m \hat{a}] | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n! m!}} m \langle 0 | \hat{a}^{n-1} (\hat{a}^\dagger)^{m-1} | 0 \rangle,\end{aligned}\quad (45.41)$$

bowiem w drugim składniku (w pierwszej linii) występuje czynnik $\hat{a}|0\rangle = 0$. Powtarzając taką procedurę m -krotnie, uzyskamy w rezultacie relację

$$\langle n | m \rangle = \sqrt{\frac{m!}{n!}} \langle 0 | \hat{a}^{n-m} | 0 \rangle. \quad (45.42)$$

Dla $n > m$ mamy $\hat{a}^{n-m}|0\rangle = 0$, co wynika z definicji stanu próżni. Gdy $n = m$, to dostaniemy $\langle n | m \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1$. A zatem stany $|n\rangle$ są ortogonalne (co nie jest nieoczekiwane) i unormowane, tak jak to być powinno, (porównaj (45.8)). ■

Powyższy ciąg lematów i twierdzeń kończy badanie konsekwencji kanonicznej relacji komutacyjnej (45.6). Zbadaliśmy własności operatorów \hat{a} i \hat{a}^\dagger , a także podaliśmy sposób konstrukcji bazy $\{|n\rangle\}$, o ile tylko znany jest stan próżni.

45.3 Operatory anihilacji i kreacji – podsumowanie

Niehermitowskie operatory \hat{a} i \hat{a}^\dagger są określone przez relację komutacyjną

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (45.43)$$

Stany $|n\rangle$ są stanami własnymi operatora $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$, to jest

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = n|n\rangle, \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, \dots \dots \quad (45.44)$$

Stan $|0\rangle$ nazywamy stanem próżni. Spełnia on warunek

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (45.45)$$

Stany $|n\rangle$ są ortonormalne (stany własne operatora hermitowskiego \hat{N})

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}. \quad (45.46)$$

Działanie operatorów \hat{a} i \hat{a}^\dagger na stany $|n\rangle$ określone jest wzorami

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (45.47a)$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (45.47b)$$

Operator \hat{a} nazwiemy teraz operatorem anihilacji, bowiem transformuje on stan $|n\rangle$ w stan $|n-1\rangle$ (z odpowiednim mnożnikiem). Analogicznie, operator \hat{a}^\dagger przeprowadzający stan $|n\rangle$ w $|n+1\rangle$ nazwiemy operatorem kreacji. Operator $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ działający na stan $|n\rangle$ produkuje liczbę n i dlatego jest nazywany operatorem liczby cząstek.

Nazewnictwo to staje się oczywiste jeśli powiemy, że $|n\rangle$ to stan, w którym występuje n cząstek. Należy tu jednak zachować ostrożność, bowiem opis cząstek o spinie całkowitym (bozonów) jest zasadniczo inny niż fermionów – cząstek o spinie połówkowym. Nie będziemy wchodzić w szczegóły teorii, powiemy tylko, że przedstawiona tu interpretacja dotyczy **wyłącznie** bozonów. Świetym przykładem są fotony – kwanty pola elektromagnetycznego – cząstki o spinie 1. Matematyczny formalizm operatorów anihilacji i kreacji doskonale zdaje egzamin w optyce i elektrodynamice kwantowej.

Zauważmy, że formuły (45.47a) i (45.47b) są w pełni spójne z poprzednimi. Pierwsza z nich zgadza się z definicją (45.45) stanu próżni. Co więcej, mamy

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle &= \hat{a}^\dagger \sqrt{n}|n-1\rangle = \sqrt{n} \hat{a}^\dagger|n-1\rangle \\ &= \sqrt{n} \sqrt{(n-1)+1}|n\rangle = n|n\rangle, \end{aligned} \quad (45.48)$$

jak być powinno, zgodnie z definicją (45.44). Elementy macierzowe operatorów anihilacji i kreacji łatwo wynikają z równania (45.47) i warunków ortonormalności. Bez trudu otrzymujemy

$$\langle m|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\langle m|n-1\rangle = \sqrt{n}\delta_{m,n-1}, \quad (45.49a)$$

$$\langle m|\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\langle m|n+1\rangle = \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}, \quad (45.49b)$$

co okaże się pozyteczne w dalszej dyskusji.

Na zakończenie, podkreślmy raz jeszcze, że wszystkie wykazane fakty i własności operatorów wynikają z fundamentalnej relacji komutacyjnej (45.6). Jeśli wykażemy, że jakąś parą wzajemnie sprzężonych (niehermitowskich) operatorów spełnia tę relację, to możemy od razu twierdzić, że są to operatory anihilacji i kreacji, które automatycznie mają wszystkie omawiane tu własności. W konkretnych zastosowaniach praktyczna konstrukcja przebiega w następujących zasadniczych krokach:

- budujemy (identyfikujemy) operatory anihilacji i kreacji \hat{a} oraz \hat{a}^\dagger i sprawdzamy relację komutacyjną (odtwarzającą relację kanoniczną (45.43));
- znajdujemy (konstruujemy) stan próżni $|0\rangle$;
- konstruujemy stany $|n\rangle$ za pomocą relacji

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle. \quad (45.50)$$

45.4 Zastosowanie do oscylatora harmonicznego

45.4.1 Operatory anihilacji i kreacji dla oscylatora harmonicznego

Zastosujemy tutaj przedstawioną powyżej teorię do konkretnego przypadku, a mianowicie do jednowymiarowego (bezspinowego) oscylatora harmonicznego. Odpowiedni kwantowo-mechaniczny hamiltonian ma postać (45.1). Przypominamy, że występujące w nim operatory położenia i pędu spełniają kanoniczną relację komutacyjną

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (45.51)$$

Budujemy teraz dwa operatory pomocnicze

$$\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x}, \quad \text{oraz} \quad \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}}, \quad (45.52)$$

i bez kłopotu sprawdzamy, że są one bezwymiarowe.

Twierdzenie 45.5 *Dwa bezwymiarowe, niehermitowskie operatory \hat{b} oraz \hat{b}^\dagger zdefiniowane wzorami*

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} + \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}), \quad (45.53a)$$

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega\hat{x} - i\hat{p}), \quad (45.53b)$$

są evidentnie wzajemnie sprzężone i spełniają relację komutacyjną

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1. \quad (45.54)$$

Zatem \hat{b} możemy uznać za operator anihilacji, zaś \hat{b}^\dagger za operator kreacji.

Dowód. Niehermitowskość, bezwymiarowość oraz fakt, że są wzajemnie sprzężone, wynika wprost z definicji. Trzeba jedynie wykazać relację komutacyjną (45.54). A zatem z definicji (45.53) otrzymujemy

$$\begin{aligned} [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] &= \frac{1}{2m\omega\hbar} [m\omega\hat{x} + i\hat{p}, m\omega\hat{x} - i\hat{p}] \\ &= \frac{1}{2m\omega\hbar} \left\{ m^2\omega^2 [\hat{x}, \hat{x}] - im\omega [\hat{x}, \hat{p}] + im\omega [\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{p}] \right\} \\ &= \frac{im\omega}{2m\omega\hbar} \left\{ - [\hat{x}, \hat{p}] + [\hat{p}, \hat{x}] \right\} \\ &= \frac{i}{2\hbar} [-i\hbar + (-i\hbar)] = 1. \end{aligned} \quad (45.55)$$

Ponieważ operatory \hat{b} i \hat{b}^\dagger spełniają relację komutacyjną typową dla operatorów anihilacji i kreacji, więc posiadają one wszystkie niezbędne własności. Identyfikacja i nazewnictwo wprowadzone w treści twierdzenia są poprawne i uzasadnione. ■

45.4.2 Hamiltonian oscylatora

Relacje (45.53) można łatwo odwrócić (proste rozwiązanie układu dwóch równań z dwiema niewiadomymi) i wyrazić operatory położenia i pędu przez operatory anihilacji i kreacji

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger), \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger), \quad (45.56)$$

Za pomocą tych związków możemy teraz przekształcić hamiltonian oscylatora. Podstawiamy powyższe związki do (45.1). Wykonując obliczenia musimy bezwzględnie przestrzegać kolejności operatorów, bowiem są on nieprzemienne⁴. Kolejne kroki są następujące

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[-i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger) \right]^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \left[\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) \right]^2 \\ &= -\frac{\hbar\omega}{4} (\hat{b} - \hat{b}^\dagger)^2 + \frac{\hbar\omega}{4} (\hat{b} + \hat{b}^\dagger)^2 \\ &= -\frac{\hbar\omega}{4} (\hat{b}\hat{b} - \hat{b}\hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger) + \frac{\hbar\omega}{4} (\hat{b}\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}). \end{aligned} \quad (45.57)$$

Z relacji komutacyjnej (45.54) wynika $\hat{b}\hat{b}^\dagger = 1 + \hat{b}^\dagger\hat{b}$, a zatem w końcu mamy

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (2\hat{b}^\dagger\hat{b} + 1) = \hbar\omega \left(\hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right). \quad (45.58)$$

gdzie, jak poprzednio, wprowadziliśmy $\hat{N} = \hat{b}^\dagger\hat{b}$ – operator liczby częstek. Rozumowanie to jest jednocześnie uzasadnieniem następującego twierdzenia.

Twierdzenie 45.6 *Stany własne energii kwantowego oscylatora harmonicznego to $|n\rangle$ – stany własne operatora liczby częstek $\hat{N} = \hat{b}^\dagger\hat{b}$: tzn. $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Wartości własne energii wynoszą*

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (45.59)$$

Dowód. Dowód wynika natychmiast z relacji (45.58) i z wyprowadzonych wyżej własności operatora \hat{N} . ■

Podsumowując tę część rozważań, możemy stwierdzić, że formalne stany $|n\rangle$ stanowią rozwiązanie zagadnienia własnego dla hamiltonianu oscylatora harmonicznego. Innymi słowy, jest to rozwiązanie w reprezentacji energetycznej, bowiem liczba n ewidentnie numeruje poziomy energetyczne. Oczywiście wyniki formalne, niezmiernie użyteczne w elektrodynamice kwantowej, są tu dla nas mniej przydatne. Nasz następny krok będzie polegać na przedstawieniu stanów własnych energii w reprezentacji położeniowej. Innymi słowy, będziemy chcieli zbudować, wspomniane na wstępie, funkcje falowe $\phi_n(x) = \langle x | n \rangle$ (por. (45.5)), gdzie w oczywisty sposób zmieniliśmy notację.

⁴Nie stosują się tzw. wzory skróconego mnożenia.

45.4.3 Konstrukcja stanu próżni

Budowanie funkcji $\phi_n(x)$ musimy rozpocząć od konstrukcji funkcji falowej stanu próżni, tj. $\phi_0(x) = \langle x | 0 \rangle$. Następnie, stosując operator kreacji (patrz (45.47b)) będziemy szukać funkcji o rosnącej liczbie n . Stan próżni jest zdefiniowany równaniem (45.23) lub (45.45). Posługując się operatorem anihilacji \hat{b} danym w (45.53a), dostajemy

$$0 = \hat{b} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}) | 0 \rangle. \quad (45.60)$$

W reprezentacji położeniowej równanie to przyjmuje postać

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x | \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} (m\omega\hat{x} + i\hat{p}) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \left[m\omega x + i \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \right] \phi_0(x). \end{aligned} \quad (45.61)$$

Wynika to oczywiście z postaci operatorów położenia i pędu w reprezentacji położeniowej (patrz tabela (10.41) dla przypadku jednowymiarowego). Po skróceniu czynników liczbowych otrzymujemy elementarne równanie różniczkowe pierwszego rzędu

$$0 = \left(\lambda x + \frac{d}{dx} \right) \phi_0(x), \quad \text{gdzie} \quad \lambda = \frac{m\omega}{\hbar}. \quad (45.62)$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązanie tego równania jest proste i ma postać

$$\phi_0(x) = A_0 \exp \left(-\frac{1}{2}\lambda x^2 \right), \quad (45.63)$$

gdzie A_0 jest stałą normalizacyjną. Obliczamy ją za pomocą tablic całek, co daje

$$1 = |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left(-\lambda x^2 \right) = |A_0|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}. \quad (45.64)$$

Wybierając dowolną fazę stałej A_0 równą zeru otrzymujemy funkcję falową stanu podstawowego oscylatora

$$\phi_0(x) = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{1}{2}\lambda x^2 \right), \quad (45.65)$$

która jest właściwie unormowana. Zwróćmy uwagę, że funkcja ta jest identyczna z $\psi_0(x)$ wynikającą z formuły (7.51). Nasze wstępne uwagi, że funkcje własne energii w reprezentacji położeniowej $\langle x | n \rangle$ pokrywają się z funkcjami $\psi_n(x)$ znalezionymi w rozdziale 7 znajdują więc (przynajmniej dla $n = 0$) swoje ścisłe uzasadnienie.

45.4.4 Konstrukcja stanów $\langle x | n \rangle$

Mając już stan próżni w reprezentacji położeniowej, możemy iść dalej i konstruować dalsze stany. Posłużymy się w tym celu relacją (45.50), którą zapisujemy w reprezentacji położeniowej

$$\phi_n(x) = \langle x | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (\hat{b}^\dagger)^n | 0 \rangle. \quad (45.66)$$

Podstawiamy operator \hat{b}^\dagger według (45.53b)

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right) \right]^n | 0 \rangle. \quad (45.67)$$

Posłużywszy się oznaczeniem (45.62) mamy

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \langle x | \left(\sqrt{\lambda} \hat{x} - \frac{i\hat{p}}{\hbar\sqrt{\lambda}} \right)^n | 0 \rangle. \quad (45.68)$$

W reprezentacji położeniowej $\hat{x} = x$ oraz $\hat{p} = -i\hbar(d/dx)$. Zatem zgodnie z regułą (9.35a) możemy napisać

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\sqrt{\lambda} x - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{d}{dx} \right)^n \phi_0(x), \quad (45.69)$$

co po podstawieniu funkcji falowej (45.65) stanu próżni daje

$$\phi_n(x) = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\sqrt{\lambda} x - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{d}{dx} \right)^n \exp \left(-\frac{\lambda x^2}{2} \right). \quad (45.70)$$

Jest to równanie funkcjonalne podobne do wzoru Rodriguesa (7.38) lub (A.1) dla wielomianów Hermite'a. Aby definitelywnie przekonać się, że funkcje falowe $\phi_n(x)$ są tożsame z funkcjami $\psi_n(x)$ (patrz (7.51)) potrzebne są jeszcze dodatkowe kroki. Dokonajmy zamiany zmiennych (takiej jak w (7.46)

$$y = x\sqrt{\lambda} \implies \frac{d}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy} = \sqrt{\lambda} \frac{d}{dy} \implies \frac{d}{dy} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{d}{dx}. \quad (45.71)$$

dzięki czemu, zamiast (45.70), możemy napisać

$$\phi_n(x) = \phi_n(y) = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right). \quad (45.72)$$

W dodatku matematycznym A dowodzimy, że wielomiany Hermite'a można obliczać nie tylko ze wspomnianego wzoru Rodriguesa, ale także za pomocą formuły (A.48), to jest

$$H_n(y) = \exp \left(\frac{1}{2} y^2 \right) \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n \exp \left(-\frac{1}{2} y^2 \right). \quad (45.73)$$

Zestawiając dwa ostatnie wyrażenia otrzymujemy

$$\begin{aligned} \phi_n(x) &= \phi_n(y) = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right) H_n(y) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right), \end{aligned} \quad (45.74)$$

gdzie w drugiej linii wróciliśmy do "starych" oznaczeń. Porównując powyższe funkcje z (7.51) widzimy, że ponownie uzyskaliśmy znane już funkcje falowe $\psi_n(x)$ dla oscylatora harmonicznego.

Podsumowując rozważania, stwierdzamy, że metoda wykorzystująca operatory anihilacji i kreacji doprowadziła nas najpierw do tzw. rozwiązań w bazie energetycznej, czyli do stanów $|n\rangle$. Potem przechodząc do reprezentacji położeniowej znaleźliśmy odpowiednie funkcje $\langle x|n\rangle = \phi_n(x) = \psi_n(x)$ identyczne z rozwiązaniami stacjonarnego równania Schrödingera w rozdziale 7.

45.4.5 Przykłady innych zastosowań

W rozdziale 7 w dość żmudny sposób znajdowaliśmy elementy macierzowe operatorów położenia i pędu. Wymagało to obliczania skomplikowanych całek zawierających wielomiany Hermite'a. Pokażemy teraz, że za pomocą operatorów anihilacji i kreacji można przeprowadzić odpowiednie rachunki nieomal błyskawicznie.

Zajmiemy się najpierw elementem macierzowym operatora położenia (7.53), to jest liczbą $\langle k|x|n\rangle$, gdzie $|k\rangle$ i $|n\rangle$ są odpowiednimi stanami w bazie energetycznej. Za pomocą pierwszej formuły (45.56) wyrażamy operator położenia poprzez operatory anihilacji i kreacji. W ten sposób mamy

$$\langle k|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle k|(\hat{b} + \hat{b}^\dagger)|n\rangle. \quad (45.75)$$

Dalej, na mocy (45.47) dostajemy

$$\langle k|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n}\langle k|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\langle k|n+1\rangle). \quad (45.76)$$

Skąd, z warunku (45.37) – ortonormalności stanów $|n\rangle$ – wynika, że

$$\langle k|x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n}\delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{k,n+1}). \quad (45.77)$$

Rezultat ten jest oczywiście identyczny z odpowiednim elementem macierzowym (7.58) obliczonym przez skomplikowane całkowanie.

Powtarzamy podobne obliczenia dla operatora pędu. Ze drugiego wzoru (45.56) otrzymujemy w zupełnie ten sam sposób

$$\begin{aligned} \langle k|p|n\rangle &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \langle k|(\hat{b} - \hat{b}^\dagger)|n\rangle \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{n}\langle k|n-1\rangle - \sqrt{n+1}\langle k|n+1\rangle) \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{n}\delta_{k,n-1} - \sqrt{n+1}\delta_{k,n+1}) \end{aligned} \quad (45.78)$$

co oczywiście dokładnie odtwarza wynik (7.65).

Kontynuując nasze rachunki, przypomnijmy, że w rozdziale 7 pominęliśmy obliczenia elementów macierzowych kwadratów operatorów położenia i pędu ze względu na ich

stopień komplikacji. Zajmiemy się tym teraz, w języku operatorów anihilacji i kreacji. Musimy jednak pamiętać, że operatory anihilacji \hat{b} i kreacji \hat{b}^\dagger nie komutują. Dostajemy wówczas

$$\begin{aligned}\langle k | x^2 | n \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle k | (\hat{b} + \hat{b}^\dagger)^2 | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle k | (\hat{b}\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger) | n \rangle\end{aligned}\quad (45.79)$$

Teraz, niemal automatycznie, stosujemy relacje (45.47) dwukrotnie w każdym z czterech składników. Prowadzi to do

$$\begin{aligned}\langle k | x^2 | n \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{n(n-1)} \langle k | n-2 \rangle + (n+1) \langle k | n \rangle \right. \\ &\quad \left. + n \langle k | n \rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle k | n+2 \rangle \right) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{n(n-1)} \delta_{k,n-2} + (2n+1) \delta_{kn} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{k,n+2} \right).\end{aligned}\quad (45.80)$$

Wyrażenie to pokrywa się ze wzorem (7.67), który możemy teraz uznać za udowodniony i to bez żadnego całkowania.

I wreszcie dla kwadratu operatora pędu w całkiem analogiczny sposób mamy

$$\begin{aligned}\langle k | p^2 | n \rangle &= -\frac{m\omega\hbar}{2} \langle k | (\hat{b} - \hat{b}^\dagger)^2 | n \rangle \\ &= -\frac{m\omega\hbar}{2} \langle k | (\hat{b}\hat{b} - \hat{b}\hat{b}^\dagger - \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger) | n \rangle \\ &= -\frac{m\omega\hbar}{2} \left(\sqrt{n(n-1)} \langle k | n-2 \rangle - (n+1) \langle k | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - n \langle k | n \rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} \langle k | n+2 \rangle \right) \\ &= -\frac{m\omega\hbar}{2} \left(\sqrt{n(n-1)} \delta_{k,n-2} - (2n+1) \delta_{kn} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(n+1)(n+2)} \delta_{k,n+2} \right),\end{aligned}\quad (45.81)$$

co oczywiście jest uzasadnieniem formuły (7.68). Prostota powyższych obliczeń jasno pokazuje jak bardzo pozyteczne są operatory anihilacji i kreacji.

* * * * *

Rozdział 46

Obroty i moment pędu

46.1 Wprowadzenie

Obroty w przestrzeni \mathbb{R}^3 są scharakteryzowane przez podanie osi obrotu, którą określa wektor jednostkowy \vec{n} i przez kąt obrotu ϕ , przy czym obowiązuje reguła śruby prawo-skretniej. W wyniku obrotu wektora \vec{a} otrzymujemy nowy wektor

$$\vec{a}' = \mathcal{R}(\phi, \vec{n}) \vec{a}, \quad (46.1)$$

gdzie $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ symbolizuje transformację obrotu. Ponieważ $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$, więc $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ można utożsamić z pewną macierzą 3×3 . Omówieniem obrotów w \mathbb{R}^3 zajmiemy się dalej, a teraz postawimy następujące pytanie: jeśli układ fizyczny, a więc np. wektor położenia cząstki \vec{r} zostaje obrócony, to jak wówczas zmieni się funkcja falowa cząstki? Przed obrotem miała ona postać $\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$, jak więc będzie wyglądać, gdy obrócimy układ fizyczny?

Układ obrócony jest na ogół inny niż ten sprzed obrotu, wobec tego możemy domyślać się, że obrotowi \mathcal{R} układu fizycznego powinna towarzyszyć jakaś transformacja stanu $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Spodziewamy się więc, że istnieje odpowiedniość

$$\vec{r} \xrightarrow{\mathcal{R}(\phi, \vec{n})} \vec{r}' \implies |\psi\rangle \xrightarrow{\mathcal{R}(\phi, \vec{n})} |\psi'\rangle = \mathcal{R}(\phi, \vec{n})|\psi\rangle, \quad (46.2)$$

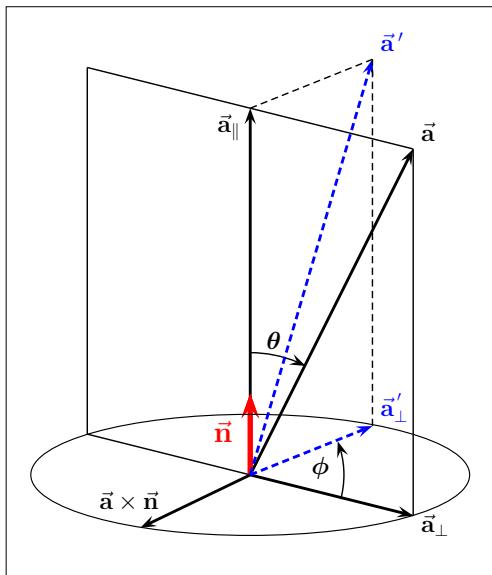
gdzie $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ jest pewnym operatorem działającym na \mathcal{H} w sposób zależny od obrotu \mathcal{R} dokonanego w przestrzeni położen. Odpowiedź na postawione pytanie polega więc na znalezieniu operatora $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ indukowanego przez obroty w przestrzeni położen. Celem naszych rozważań będzie znalezienie takiego operatora i przebadanie jego własności. Jak się okaże, operator ten jest ściśle związanny z operatorem momentu pędu. Co więcej, z własności obrotów wynikną także odpowiednie własności operatora momentu pędu, jak na przykład kanoniczne relacje komutacyjne.

Zanim zajmiemy się tym problemem, a także zanim zbadamy wszelkie jego konsekwencje, poświęcimy nieco uwagi zwykłym (czysto geometrycznym) obrotom w przestrzeni \mathbb{R}^3 .

46.2 Podstawowe własności obrotów w \mathbb{R}^3

46.2.1 Obrót wektora

Obruty (i w ogóle transformacje geometryczne) stanowią ważny dział geometrii, którego nie możemy omawiać tu w wyczerpujący sposób. Przedstawimy jedynie najistotniejsze własności obrotów, i to w sposób przydatny do dalszych zastosowań w mechanice kwantowej.



Rys. 46.1: Obrót wektora \vec{a} wokół osi \vec{n} o kąt ϕ .

Zacznijmy od dość elementarnych rozważań dotyczących obrotu wektora \vec{a} wokół pewnej osi \vec{n} o kąt ϕ . Na rysunku 46.1 osь obrotu jest pionowa, zaś wektor \vec{a} tworzy z \vec{n} kąt θ . Oba wektory \vec{a} i \vec{n} wyznaczają płaszczyznę, w której leżą składowe \vec{a} : \vec{a}_{\parallel} – równoległa do \vec{n} , oraz \vec{a}_{\perp} – prostopadła do \vec{n} . Iloczyn wektorowy $\vec{a} \times \vec{n} = \vec{a}_{\perp} \times \vec{n}$ jest prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez \vec{a} i \vec{n} i ma długość $|\vec{a}_{\perp} \times \vec{n}| = |\vec{a}_{\perp}|$. Składowa \vec{a}_{\parallel} jest skierowana wzdłuż \vec{n} , przy czym

$$\vec{a}_{\parallel} = \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{a}). \quad (46.3)$$

Wektor $\vec{a} = \vec{a}_{\parallel} + \vec{a}_{\perp}$, więc z powyższego wynika, że

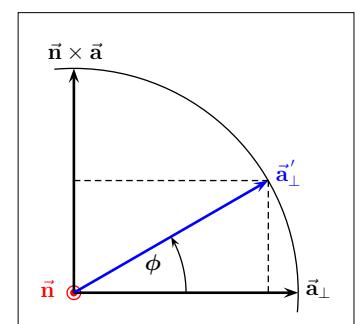
$$\vec{a}_{\perp} = \vec{a} - \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{a}). \quad (46.4)$$

Chcemy teraz wyznaczyć wektor \vec{a}' powstały po obrocie, tj. wektor określony relacją (46.1) i przedstawiony na rysunku za pomocą linii przerywanej. Przede wszystkim zauważmy, że przy obrocie wokół osi \vec{n} składowa \vec{a}_{\parallel} nie ulega zmianie. Wobec tego wektor obrócony możemy zapisać jako

$$\vec{a}' = \vec{a}_{\parallel} + \vec{a}'_{\perp} = \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{a}) + \vec{a}'_{\perp}. \quad (46.5)$$

Aby określić wektor obrócony musimy wyznaczyć (obróconą) składową prostopadłą. Posłużymy się w tym celu drugim rysunkiem, rzutem na płaszczyznę poziomą – prostopadłą do osi obrotu. Rysunek 46.2 przedstawia "widok z góry" (wektor \vec{n} wychodzi przed rysunek), tj. płaszczyznę w której obraca się wektor \vec{a}_{\perp} . Zwróćmy uwagę, że na rysunku tym zaznaczono iloczyn wektorowy $\vec{n} \times \vec{a}$ (jest on przeciwnego znaku niż $\vec{a} \times \vec{n}$ z poprzedniego rysunku). Bez trudu odczytujemy, że

$$\vec{a}'_{\perp} = \vec{a}_{\perp} \cos \phi + (\vec{n} \times \vec{a}) \sin \phi, \quad (46.6)$$



Rys. 46.2: Obrót \vec{a}_{\perp} – składowej wektora \vec{a} .

bowiem wszystkie trzy wektory są tej samej długości. Wstawiając (46.6) do (46.5) i korzystając z (46.4) otrzymujemy

$$\vec{a}' = \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{a}) + (\vec{a} - \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{a})) \cos \phi + (\vec{n} \times \vec{a}) \sin \phi. \quad (46.7)$$

Możemy więc napisać pożyteczną relację

$$\vec{a} \xrightarrow{\mathcal{R}(\phi, \vec{n})} \vec{a}' = \mathcal{R}(\phi, \vec{n}) \vec{a} = \vec{a} \cos \phi + \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{a})(1 - \cos \phi) + (\vec{n} \times \vec{a}) \sin \phi. \quad (46.8)$$

Wobec tego zadając (w pewnym ustalonym układzie współrzędnych) wektor \vec{n} oraz kąt ϕ , możemy na podstawie znanych współrzędnych wektora \vec{a} obliczyć współrzędne wektora obróconego \vec{a}' .

Przykład: obrót wokół osi z

Pokażemy na przykładzie, jak możemy (na podstawie wzoru (46.8) skonstruować macierz obrotu. Rozważmy w tym celu obrót o kąt ϕ wokół osi z (a więc kładziemy $\vec{n} = \vec{e}_z$). W takim przypadku, ze wzoru (46.8) otrzymujemy

$$\vec{a}' = \vec{a} \cos \phi + \vec{e}_z(\vec{e}_z \cdot \vec{a})(1 - \cos \phi) + (\vec{e}_z \times \vec{a}) \sin \phi. \quad (46.9)$$

pisząc $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$ łatwo obliczamy

$$\vec{e}_z \times \vec{a} = a_x \vec{e}_y - a_y \vec{e}_x, \quad (46.10)$$

więc z (46.9) dostajemy

$$\vec{a}' = \vec{a} \cos \phi + a_z \vec{e}_z(1 - \cos \phi) + (-a_y \vec{e}_x + a_x \vec{e}_y) \sin \phi. \quad (46.11)$$

Rozpisując wektory na składowe mamy

$$\begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x \cos \phi \\ a_y \cos \phi \\ a_z \cos \phi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_z(1 - \cos \phi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -a_y \sin \phi \\ a_x \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (46.12)$$

Relację tę można zapisać w postaci macierzowej

$$\begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x \cos \phi - a_y \sin \phi \\ a_y \cos \phi + a_x \sin \phi \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \quad (46.13)$$

gdzie odtwarza się dobrze znana macierz obrotu o kąt ϕ wokół osi z .

W podobny sposób łatwo można sprawdzić, że macierz obrotu o kąt θ wokół osi y ma natomiast postać

$$\begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}. \quad (46.14)$$

Oczywiście można łatwo przeprowadzić analogiczne rozważania dla innych obrotów, pozwalające skonstruować za każdym razem odpowiednie macierze obrotów. W szczególności, składając odpowiednio dobrane obroty, można otrzymać macierz obrotów o kąty Eulera.

46.2.2 Obroty infinitezymalne

Zastosujmy wzór (46.8) do obrotu infinitezymalnego, w którym kąt $d\phi \rightarrow 0$. Ograniczymy się przy tym do przybliżenia liniowego względem $d\phi$, zatem

$$\cos(d\phi) \approx 1 - \frac{1}{2}(d\phi)^2 \approx 1, \quad \sin(d\phi) \approx d\phi. \quad (46.15)$$

W takim razie, z (46.8) mamy

$$\vec{a} \xrightarrow{\mathcal{R}(d\phi, \vec{n})} \vec{a}' = \vec{a} + (\vec{n} \times \vec{a}) d\phi, \quad (46.16)$$

co okaże się bardzo pożyteczne.

46.2.3 Własności obrotów

Jak już wspominaliśmy, nie jest naszym celem przedstawienie teorii obrotów w \mathbb{R}^3 . Dlatego też ograniczymy się skrótownego omówienia najważniejszych własności obrotów. Wyprowadzenia (i matematyczne dowody) można znaleźć w podręcznikach geometrii (lub algebry z geometrią).

Obroty w \mathbb{R}^3 tworzą grupę transformacji.

- Obrót o kąt zerowy (identyczność) jest jedynką grupy.
- Oczywiście jest, że dla każdego obrotu $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ istnieje obrót odwrotny, to jest obrót wokół tej samej osi ale w przeciwnym kierunku, tj obrót $\mathcal{R}^{-1}(\phi, \vec{n}) = \mathcal{R}(-\phi, \vec{n}) = \mathcal{R}(\phi, -\vec{n})$.
- Złożenie obrotów jest nadal (innym) obrotem. Należy jednak pamiętać, że obroty wokół różnych osi są na ogół nieprzemienne, to jest

$$\mathcal{R}(\alpha, \vec{n}_1)\mathcal{R}(\beta, \vec{n}_2) \neq \mathcal{R}(\beta, \vec{n}_2)\mathcal{R}(\alpha, \vec{n}_1). \quad (46.17)$$

Obroty wokół tej samej osi są przemienne i ponadto spełniają

$$\mathcal{R}(\alpha, \vec{n})\mathcal{R}(\beta, \vec{n}) = \mathcal{R}(\alpha + \beta, \vec{n}) \quad (46.18)$$

Obroty nie zmieniają długości wektorów ani kątów pomiędzy nimi (są izometriami). W konsekwencji iloczyn skalarny $\vec{a} \cdot \vec{b}$ jest niezmiennikiem obrotu i jest równy iloczynowi $\vec{a}' \cdot \vec{b}'$ wektorów obróconych. Macierze obrotów są więc macierzami ortogonalnymi.

46.3 Operatory obrotów w przestrzeni stanów (bez spinu)

46.3.1 Definicja operatora obrotu

Wracamy teraz do zagadnień mechaniki kwantowej. Skupmy uwagę na pojedynczej cząstce (bezspinowej), której stan opisuje wektor $|\psi\rangle$ z przestrzeni Hilberta \mathcal{H} . Funkcja falowa cząstki (w reprezentacji położeniowej) to

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle. \quad (46.19)$$

Założymy teraz, że nasz układ fizyczny został poddany obrotowi. Położenie \vec{r} uległo zmianie i wynosi $\vec{r}' = \mathcal{R}(\alpha, \vec{n}) \vec{r}$. Jaka jest funkcja falowa cząstki po wykonaniu obrotu? Wydaje się być naturalnym następujące założenie: "stara" funkcja falowa obliczona w "starym" punkcie \vec{r} powinna mieć tą samą wartość co "nowa" funkcja obliczona w "nowym" punkcie. To intuicyjnie oczywiste założenie zapiszemy formalnie w postaci

$$(\vec{r}' = \mathcal{R}(\phi, \vec{n}) \vec{r}) \implies (\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r})). \quad (46.20)$$

Ponieważ $\vec{r} = \mathcal{R}^{-1}(\phi, \vec{n}) \vec{r}'$, więc warunek nałożony na funkcje falowe możemy zapisać w postaci

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\mathcal{R}^{-1} \vec{r}), \quad (46.21)$$

gdzie opuściliśmy prim przy wektorze \vec{r} oraz skrótnie oznaczyliśmy obrót. Ponieważ pracujemy w reprezentacji położeniowej, więc zamiast (46.21) możemy napisać

$$\langle \vec{r} | \psi' \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \psi \rangle. \quad (46.22)$$

Stan $|\psi'\rangle$, który powstaje ze stanu $|\psi\rangle$ przy obrocie układu fizycznego przedstawimy w postaci

$$|\psi'\rangle = \mathbf{R}|\psi\rangle, \quad (46.23)$$

a więc jako skutek działania pewnego operatora \mathbf{R} (zależnego od kierunku \vec{n} i kąta obrotu ϕ) na stan $|\psi\rangle$ – przed obrotem. Łącząc dwie powyższe relacje mamy

$$\langle \vec{r} | \mathbf{R} | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \psi \rangle, \quad (46.24)$$

gdzie $\langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} |$ to bra (w reprezentacji położeniowej) określone przez współrzędne wektora $\vec{r}' = \mathcal{R}^{-1} \vec{r}$. Formuła (46.24) wyznacza więc operację $\mathbf{R} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ związaną z (indukowaną) obrotem $\mathcal{R}^{-1}(\phi, \vec{n})$ w przestrzeni \mathbb{R}^3 – przestrzeni położen. Należy jednak pamiętać, że \mathbf{R} i \mathcal{R} to dwa zupełnie różne obiekty matematyczne. Pierwszy działa w (na ogół nieskończonym wielowymiarowej) przestrzeni Hilberta \mathcal{H} , a drugi w trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej \mathbb{R}^3 .

46.3.2 Własności operatora obrotu

Operator \mathbf{R} jest liniowy. Aby to wykazać założymy, że stan $|\psi\rangle$ jest kombinacją liniową $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$, gdzie $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$. Zgodnie z (46.24) mamy więc

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | \mathbf{R} | \psi \rangle &= \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | (\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \vec{r} | \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \vec{r} | \mathbf{R} | \psi_2 \rangle \\ &= \langle \vec{r} | (\lambda_1 \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \mathbf{R} | \psi_2 \rangle)\end{aligned}\quad (46.25)$$

Ponieważ \vec{r} jest dowolny więc

$$\mathbf{R} | \psi \rangle = \mathbf{R} (\lambda_1 | \psi_1 \rangle + \lambda_2 | \psi_2 \rangle) = \lambda_1 \mathbf{R} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \mathbf{R} | \psi_2 \rangle, \quad (46.26)$$

czyli \mathbf{R} rzeczywiście jest operatorem liniowym.

Relacja (46.24) ma zachodzić dla dowolnych ketów, więc wynika z niej relacja dla bra

$$\langle \vec{r} | \mathbf{R} = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} |, \quad (46.27)$$

która po sprzężeniu przyjmuje postać

$$\mathbf{R}^\dagger | \vec{r} \rangle = | \mathcal{R}^{-1} \vec{r} \rangle. \quad (46.28)$$

Lemat 46.1 *Relacja (46.28) jest równoważna relacji*

$$\mathbf{R} | \vec{r} \rangle = | \mathcal{R} \vec{r} \rangle. \quad (46.29)$$

Stan $|\vec{r}\rangle$ odpowiada cząstce zlokalizowanej w punkcie \vec{r} . Więc (46.29) oznacza, że po obrocie układu, cząstka będzie w punkcie $\vec{r}' = \mathcal{R} \vec{r}$, co odpowiada stanowi $|\vec{r}'\rangle = \mathbf{R} | \vec{r} \rangle = | \mathcal{R} \vec{r} \rangle$.

Dowód. Weźmy relację (46.24), w której położymy $|\psi\rangle = |\vec{r}_0\rangle$, a zatem mamy

$$\langle \vec{r} | \mathbf{R} | \vec{r}_0 \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r} | \vec{r}_0 \rangle = \delta(\mathcal{R}^{-1} \vec{r} - \vec{r}_0), \quad (46.30)$$

co wynika z normowania stanów bazy polożeniowej. Delta Diraca nie znika jedynie wtedy, gdy $\mathcal{R}^{-1} \vec{r} = \vec{r}_0$, lub na odwrót, gdy $\vec{r} = \mathcal{R} \vec{r}_0$, więc

$$\langle \vec{r} | \mathbf{R} | \vec{r}_0 \rangle = \delta(\vec{r} - \mathcal{R} \vec{r}_0) = \langle \vec{r} | \mathcal{R} | \vec{r}_0 \rangle. \quad (46.31)$$

Z dowolności bra $\langle \vec{r} |$ wynika teza. $\langle \vec{r} |$ stanowią bazę w przestrzeni bra – rozkład jest jednoznaczny, czyli $\mathbf{R} | \vec{r}_0 \rangle = | \mathcal{R} \vec{r}_0 \rangle$, a to jest właśnie teza lematu. ■

Unitarność

Rozważmy $\mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} |\vec{r}\rangle$. Z (46.29) wynika, że

$$\mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} |\vec{r}\rangle = \mathbf{R}^\dagger |\mathcal{R}\vec{r}\rangle. \quad (46.32)$$

Dalej, z (46.28) mamy

$$\mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} |\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}^{-1}(\mathcal{R}\vec{r})\rangle = |\mathcal{R}^{-1}\mathcal{R}\vec{r}\rangle = |\vec{r}\rangle. \quad (46.33)$$

Ponieważ kety $|\vec{r}\rangle$ stanowią bazę w \mathcal{H} , więc

$$\mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} = \hat{\mathbf{1}}. \quad (46.34)$$

Na odwrót, lecz całkiem analogcznie

$$\mathbf{R} \mathbf{R}^\dagger |\vec{r}\rangle = \mathbf{R} |\mathcal{R}^{-1}\vec{r}\rangle = |\mathcal{R}\mathcal{R}^{-1}\vec{r}\rangle = |\vec{r}\rangle. \quad (46.35)$$

A zatem otrzymaliśmy

$$\mathbf{R} \mathbf{R}^\dagger = \mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} = \hat{\mathbf{1}}, \quad (46.36)$$

co oznacza, że operator \mathbf{R} jest unitarny.

Konsekwencją unitarności operatora \mathbf{R} jest zachowanie iloczynu skalarnego w \mathcal{H} . Istotnie, niech $|\psi'\rangle = \mathbf{R}|\psi\rangle$ oraz $|\phi'\rangle = \mathbf{R}|\phi\rangle$, wówczas

$$\langle\psi'|\phi'\rangle = \langle\psi|\mathbf{R}^\dagger\mathbf{R}|\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle. \quad (46.37)$$

Iloczyny skalarne są amplitudami prawdopodobieństw i służą do przewidywań fizycznych. Niezmienność iloczynu skalarnego przy obrotach oznacza, że przewidywania fizyczne w układzie nieobróconym i obróconym są takie same.

46.3.3 Transformacja obserwabli

Analogicznie jak w przypadku amplitud prawdopodobieństwa chcemy, aby wartości oczekiwane obserwabli w obróconym układzie fizycznym były takie same jak w układzie nieobróconym. A więc chcemy, aby

$$\langle\psi'|\hat{Q}'|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle, \quad (46.38)$$

gdzie \hat{Q}' oraz \hat{Q} to pewne obserwable po i przed obrotem. Ponieważ $|\psi'\rangle = \mathbf{R}|\psi\rangle$ więc

$$\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle, = \langle\psi|\mathbf{R}^\dagger\hat{Q}'\mathbf{R}|\psi\rangle, \quad (46.39)$$

skąd, wobec dowolności keta $|\psi\rangle$ wynika, że

$$\hat{Q} = \mathbf{R}^\dagger\hat{Q}'\mathbf{R} \quad \text{lub} \quad \hat{Q}' = \mathbf{R}\hat{Q}\mathbf{R}^\dagger, \quad (46.40)$$

przy czym druga równość jest konsekwencją unitarności operatora \mathbf{R} . Formuły te stanowią prawo transformacji obserwabli \hat{Q} przy obrotach układu fizycznego.

Niech $|\vec{r}'_1\rangle$ i $|\vec{r}'_2\rangle$ oznaczają pewne stany położeniowe w obróconym układzie fizycznym. Zgodnie z (46.29) mamy więc $|\vec{r}'_k\rangle = \mathbf{R}|\vec{r}_k\rangle = |\mathcal{R}\vec{r}_k\rangle$. Stosując warunek (46.38) możemy więc napisać

$$\langle \vec{r}'_1 | \hat{Q}' | \vec{r}'_2 \rangle = \langle \vec{r}_1 | \hat{Q} | \vec{r}_2 \rangle. \quad (46.41)$$

Ale z drugiej strony z (46.40)

$$\langle \vec{r}'_1 | \hat{Q}' | \vec{r}'_2 \rangle = \langle \vec{r}'_1 | \mathbf{R} \hat{Q} \mathbf{R}^\dagger | \vec{r}'_2 \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \vec{r}'_1 | \hat{Q} | \mathcal{R}^{-1} \vec{r}'_2 \rangle, \quad (46.42)$$

gdzie skorzystaliśmy z (46.27) i (46.28). Prawe strony obu powyższych relacji są ewidentnie zgodne, bo $\vec{r}'_k = \mathcal{R}\vec{r}_k$ lub też $\vec{r}_k = \mathcal{R}^{-1}\vec{r}'_k$.

46.4 Obroty i momentu pędu

46.4.1 Obrót infinitezymalny

Rozważmy teraz obrót infinitezymalny o kąt $d\phi$ wokół osi z (zatem $\vec{n} = \vec{e}_z$). Wobec tego funkcja falowa cząstki musi spełniać warunek (46.21)

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(\mathcal{R}^{-1}(d\phi, \vec{e}_z) \vec{r}). \quad (46.43)$$

Obrót infinitezymalny $\mathcal{R}(d\phi, \vec{e}_z)$ określony jest formułą (46.16). Ponieważ potrzebny jest nam obrót odwrotny, więc kładziemy $-d\phi$ zamiast $d\phi$, a zatem

$$\vec{a} \xrightarrow{\mathcal{R}^{-1}(d\phi, \vec{e}_z)} \vec{a}' = \vec{a} - (\vec{n} \times \vec{a}) d\phi. \quad (46.44)$$

Dla wektora położenia $\vec{r} = (x, y, z)$ łatwo obliczyć, że

$$\vec{r}' = \mathcal{R}^{-1}(d\phi, \vec{e}_z) \vec{r} = \begin{pmatrix} x + y d\phi \\ y - x d\phi \\ z \end{pmatrix} \quad (46.45)$$

Stosując (46.45) możemy (46.43) zapisać w postaci

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x + y d\phi, y - x d\phi, z). \quad (46.46)$$

Interesuje nas przybliżenie liniowe względem kąta obrotu (obrót infinitezymalny), więc rozwijając prawą stronę w szereg Taylora otrzymujemy

$$\begin{aligned} \psi'(x, y, z) &= \psi(x, y, z) + y \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial x} d\phi - x \frac{\partial \psi(x, y, z)}{\partial y} d\phi \\ &= \left[1 - \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) d\phi \right] \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (46.47)$$

Wprowadzamy teraz operator (pomijamy daszek)

$$L_z \equiv L_3 = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (46.48)$$

za pomocą którego zapisujemy wzór (46.47) w postaci

$$\psi'(x, y, z) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\phi L_z \right] \psi(x, y, z). \quad (46.49)$$

Ponieważ posługujemy się reprezentacją położeniową, więc powyższa formuła jest równoważna następującej

$$\langle \vec{r} | \psi' \rangle = \langle \vec{r} | \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\phi L_z \right) | \psi \rangle, \quad (46.50)$$

co obowiązuje dla dowolnego $\langle \vec{r} |$. Wobec tego, przy infinitezymalnym obrocie ket $|\psi\rangle$ przechodzi w ket $|\psi'\rangle$ dany wzorem

$$|\psi'\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\phi L_z \right) |\psi\rangle. \quad (46.51)$$

Stąd zaś wynika, że operator infinitezymalnego obrotu (zgodnie z (46.23)) ma postać

$$\mathbf{R}(d\phi, \vec{e}_z) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{e}_z \cdot \vec{\mathbf{L}}), \quad (46.52)$$

gdzie oznaczyliśmy $L_z = \vec{e}_z \cdot \vec{\mathbf{L}}$.

Analogiczne rozważania możemy powtórzyć dla infinitezymalnych obrotów wokół obu pozostałych osi, a wreszcie uogólnić na obrót wokół dowolnej osi \vec{n} . Otrzymamy wówczas operator obrotu

$$\mathbf{R}(d\phi, \vec{n}) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{\mathbf{L}}), \quad (46.53)$$

gdzie operator $\vec{\mathbf{L}}$ ma trzy składowe, to jest $\vec{\mathbf{L}} = (L_x, L_y, L_z)$, dane wzorami

$$L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (46.54a)$$

$$L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (46.54b)$$

$$L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (46.54c)$$

Zauważmy w tym miejscu, że składowe operatora $\vec{\mathbf{L}}$ możemy zapisać za pomocą odpowiednich składowych operatora pędu $p_k = -i\hbar \nabla_k$. A zatem mamy

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x, \quad (46.55)$$

co można zapisać jedną, wektorową, formuła

$$\vec{\mathbf{L}} = \vec{r} \times \vec{\mathbf{p}}, \quad \text{lub} \quad L_k = \varepsilon_{kmn} x_m p_n, \quad (46.56)$$

Oczywiście więc operator \vec{L} nazwiemy operatorem (orbitalnego) momentu pędu cząstki. Gdyby układ fizyczny składał się z wielu cząstek musielibyśmy rozważać cały układ i mówić o całkowitym momencie pędu. Oczywiście uzyskane tu określenie momentu pędu (46.54) jest identyczne z rezultatami uzyskanymi w głównej części wykładu na mocy zasady odpowiedniości. Warto jednak podkreślić, że uzyskane tu wyrażenia (46.54) są konsekwencjami własności obrotów.

46.4.2 Operator skońzonego obrotu i moment pędu

Operator obrotu infinitezymalnego dany jest wzorem (46.53). Możemy bez trudu składać takie obroty, bowiem operator \vec{L} zawsze komutuje sam ze sobą, a kolejne obroty infinitezymalne są dokonywane wokół tej samej osi. Niech teraz $d\phi = \phi/N$, gdzie N jest bardzo dużą liczbą naturalną. Złożenie N obrotów będzie więc obrotem o kąt ϕ wokół osi \vec{n}

$$R(\phi, \vec{n}) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\phi}{N} \right) \vec{n} \cdot \vec{L} \right]^N. \quad (46.57)$$

W granicy gdy $N \rightarrow \infty$, z definicji funkcji wykładniczej, otrzymujemy

$$R(\phi, \vec{n}) = \exp \left[- \frac{i\phi}{\hbar} \vec{n} \cdot \vec{L} \right]. \quad (46.58)$$

Operator \vec{L} jest hermitowski (co łatwo sprawdzić, z definicji (46.54)), operator $R(\phi, \vec{n})$ jest więc unitarny, jak zresztą być powinno. Co więcej, operator \vec{L} określa transformację w przestrzeni \mathcal{H} indukowaną przez obroty układu fizycznego, dlatego nazywamy do generatorem obrotów w \mathcal{H} i, jak już wspominaliśmy, utożsamimy z momentem pędu (orbitalnym) pojedynczej cząstki.

Podkreślimy, że formuły (46.52)-(46.58) możemy przyjąć za definicję momentu pędu. Trzeba dobrze sobie uświadomić, które związki są definicjami, a które ich konsekwencjami.

46.4.3 Transformacje obserwabli

Relacja (46.40) mówiąca nam, jak transformują się obserwable, może być zastosowana do obrotu infinitezymalnego. A więc z (46.53) i (46.40) otrzymujemy

$$\hat{Q}' = R \hat{Q} R^\dagger = \left[1 - \frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{L}) \right] \hat{Q} \left[1 + \frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{L}) \right], \quad (46.59)$$

gdzie skorzystaliśmy z hermitowskości \vec{L} . Przy obrotach infinitezymalnych pracujemy z dokładnością liniową względem kąta obrotu, zatem z powyższego otrzymujemy

$$\begin{aligned} \hat{Q}' &= \hat{Q} - \frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{L}) \hat{Q} + \frac{i}{\hbar} d\phi \hat{Q} (\vec{n} \cdot \vec{L}) \\ &= \hat{Q} - \frac{i}{\hbar} d\phi [\vec{n} \cdot \vec{L}, \hat{Q}], \end{aligned} \quad (46.60)$$

a więc sposób transformacji obserwabli \hat{Q} zależy od jej relacji komutacyjnych z operatorem momentu pędu. Możemy teraz postępować dwójako.

- Jeśli umiemy określić przetransformowaną obserwalę \hat{Q}' bez odwoływania się do relacji (46.60), tj. jeśli umiemy zadać prawo transformacyjne $\hat{Q} \rightarrow \hat{Q}'$, wówczas możemy odczytać relacje komutacyjną dla operatorów \vec{L} i \hat{Q} .
- Możemy postępować odwrotnie. Narzucić relacje komutacyjne i stąd wyprowadzić prawo transformacji obserwabli.

Wprowadziliśmy tu jednak moment pędu \vec{L} jako generator obrotów (innymi słowy obroty "definiują" \vec{L}), więc pierwsza ścieżka wydaje się być bardziej naturalna.

46.5 Relacje komutacyjne

Obserwable skalarne

Operatory skalarne, są to z definicji operatory niezmiennicze przy obrotach układu fizycznego. A więc

$$\{ \hat{A} \text{ - skalarny} \} \iff \{ \hat{A}' = \mathbf{R} \hat{A} \mathbf{R}^\dagger = \hat{A} \} \quad (46.61)$$

Oznacza to, że obserwala skalarna komutuje z operatorem obrotu

$$[\mathbf{R}, \hat{A}] = 0. \quad (46.62)$$

Ponadto, ze wzoru transformacyjnego (46.60), a także z określenia operatora \mathbf{R} , wynika wówczas że

$$[\vec{n} \cdot \vec{L}, \hat{A}] = 0. \quad (46.63)$$

Biorąc jako wektor \vec{n} kolejne wektory osi otrzymamy

$$[L_k, \hat{A}] = 0, \quad k = 1, 2, 3. \quad (46.64)$$

Operatory skalarne komutują ze składowymi operatora momentu pędu. W szczególności operatory takie jak kwadrat operatora położenia $\hat{\mathbf{R}}^2$, kwadrat operatora pędu $\hat{\mathbf{P}}^2$, iloczyn skalarny operatorów $\hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}$ komutują ze składowymi momentu pędu

$$[L_k, \hat{\mathbf{R}}^2] = 0, \quad (46.65a)$$

$$[L_k, \hat{\mathbf{P}}^2] = 0, \quad (46.65b)$$

$$[L_k, \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{P}}] = 0. \quad (46.65c)$$

Relacje te można sprawdzić bezpośrednim rachunkiem, biorąc składowe L_k w/g wzorów (46.54) i wyrażając pozostałe operatory w reprezentacji położeniowej (co zresztą jest zrobione w głównej części wykładu). Podkreślmy jednak, że relacje (46.65) wynikają z niezmienniczości operatorów skalarnych przy obrotach i obowiązują niezależnie od wyboru takiej, czy innej reprezentacji.

W szczególności operator

$$\vec{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2, \quad (46.66)$$

jest operatorem skalarnym, więc musi spełniać regułę

$$[L_k, \vec{L}^2] = 0, \quad (46.67)$$

która także można sprawdzić dokonując odpowiednich (dość zmułnych) obliczeń w reprezentacji położeniowej.

Obserwable wektorowe

Operator wektorowy określmy w następujący sposób. Niech jednostkowy wektor $\vec{u} \in \mathbb{R}^3$ przy obrocie $\mathcal{R}(\phi, \vec{n})$ przekształca się na $\vec{u}' = \mathcal{R}(\phi, \vec{n})\vec{u}$. Operator wektorowy \vec{A} to taki, którego składowa $A_u = \vec{A} \cdot \vec{u}$ transformuje się na $A'_u = \vec{A} \cdot \vec{u}'$. Zapiszmy to stwierdzenie bardziej formalnie

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{u}' = \mathcal{R}(\phi, \vec{n})\vec{u} \\ \vec{A} \text{ - wektorowy} \end{array} \right\} \iff A_u = \vec{A} \cdot \vec{u} \xrightarrow{R} A'_u = \vec{A} \cdot \vec{u}'. \quad (46.68)$$

Aby lepiej zrozumieć sposoby transformacji operatorów wektorowych przeprowadzimy dokładniejszą dyskusję pewnego szczególnego przypadku.

Rozważmy obrót infinitezymalny o kąt $d\phi$ wokół osi x . Zgodnie z (46.16) mamy wówczas

$$\vec{a}' = \vec{a} + (\vec{e}_x \times \vec{a}) d\phi. \quad (46.69)$$

Stosując tę relację do wektorów osi otrzymujemy

$$\begin{aligned} \vec{e}'_x &= \vec{e}_x + (\vec{e}_x \times \vec{e}_x) d\phi = \vec{e}_x, \\ \vec{e}'_y &= \vec{e}_y + (\vec{e}_x \times \vec{e}_y) d\phi = \vec{e}_y + \vec{e}_z d\phi, \\ \vec{e}'_z &= \vec{e}_z + (\vec{e}_x \times \vec{e}_z) d\phi = \vec{e}_z - \vec{e}_y d\phi. \end{aligned} \quad (46.70)$$

Według określenia (46.68), składowe operatora \vec{A} transformują się w następujący sposób

$$\begin{aligned} \vec{A}'_x &= \vec{A} \cdot \vec{e}'_x = \vec{A} \cdot \vec{e}_x = \vec{A}_x, \\ \vec{A}'_y &= \vec{A} \cdot \vec{e}'_y = \vec{A} \cdot (\vec{e}_y + \vec{e}_z d\phi) = A_y + A_z d\phi, \\ \vec{A}'_z &= \vec{A} \cdot \vec{e}'_z = \vec{A} \cdot (\vec{e}_z - \vec{e}_y d\phi) = A_z - A_y d\phi. \end{aligned} \quad (46.71)$$

Z drugiej strony, prawo transformacyjne (46.60) mówi, że (tu $\vec{n} = \vec{e}_x$)

$$\begin{aligned} A'_j &= A_j - \frac{i}{\hbar} d\phi [\vec{e}_x \cdot \vec{L}, A_j], \\ &= A_j - \frac{i}{\hbar} d\phi [L_x, A_j], \quad j = x, y, z. \end{aligned} \quad (46.72)$$

Zestawiając prawe strony przetransformowanych składowych operatora \vec{A} w (46.71) z prawą stroną (46.72), kolejno otrzymujemy

$$A_x = A_x - \frac{i}{\hbar} d\phi [L_x, A_x], \quad \Rightarrow \quad [L_x, A_x] = 0. \quad (46.73)$$

Dla drugiej składowej, w analogiczny sposób mamy

$$A_y + A_z d\phi = A_y - \frac{i}{\hbar} d\phi [L_x, A_y], \quad \Rightarrow \quad [L_x, A_y] = i\hbar A_z. \quad (46.74)$$

I wreszcie dla trzeciej składowej dostajemy

$$A_z - A_y d\phi = A_z - \frac{i}{\hbar} d\phi [L_x, A_z], \quad \Rightarrow \quad [L_x, A_z] = -i\hbar A_y. \quad (46.75)$$

Zbierając rezultaty, piszemy

$$\begin{aligned} [L_x, A_x] &= 0, \\ [L_x, A_y] &= i\hbar A_z, \\ [L_x, A_z] &= -i\hbar A_y. \end{aligned} \quad (46.76)$$

Bez żadnego trudu powtarzamy takie same rozważania dla przypadku obrotów wokół osi $\vec{n} = \vec{e}_y$ i $\vec{n} = \vec{e}_z$. Otrzymujemy wówczas relacje komutacyjne

$$\begin{aligned} [L_y, A_x] &= -i\hbar A_z, & [L_z, A_x] &= i\hbar A_y, \\ [L_y, A_y] &= 0, & [L_z, A_y] &= -i\hbar A_x, \\ [L_y, A_z] &= i\hbar A_x. & [L_z, A_z] &= 0. \end{aligned} \quad (46.77)$$

Dziewięć powyższych relacji komutacyjnych można zapisać jednym wzorem

$$[L_a, A_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} A_c. \quad (46.78)$$

Uzyskana relacja komutacyjna dla składowych operatora momentu pędu i dowolnego operatora wektorowego pozwala wypisać odpowiednie reguły dla szczególnych przypadków.

- Dla operatora położenia $\hat{\mathbf{R}} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$

$$[L_a, x_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} x_c. \quad (46.79)$$

- Dla operatora pędu $\hat{\mathbf{P}} = (p_x, p_y, p_z) = (p_1, p_2, p_3)$

$$[L_a, p_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} p_c. \quad (46.80)$$

- Dla samego operatora momentu pędu $\vec{L} = (L_1, L_2, L_3)$

$$[L_a, L_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} L_c. \quad (46.81)$$

Powyższe relacje można sprawdzić w reprezentacji położeniowej. W szczególności warto sprawdzić (co zresztą zostało zrobione, patrz formuły (13.6) i ich dowody). Podkreślamy, że wszystkie uzyskane tu związki komutacyjne są konsekwencją definicji operatora \vec{L} jako generatora obrotów i własności operatorów przy transformacjach indukowanych obrotem w przestrzeni położień. Rozważania prowadzone w rozdz. 13 bazowały, dla odmiany, na kanonicznej relacji komutacyjnej dla operatorów położenia i pędu.

46.5.1 Całkowity moment pędu

Przeprowadzona dyskusja dotyczyła pojedynczej (bezspinowej) cząstki. Jej moment pędu \vec{L} zwany orbitalnym, jest generatorem obrotów, to znaczy przy obrotach przestrzennych stany cząstki transformują się

$$|\psi'\rangle = \mathbf{R}(\phi, \vec{n})|\psi\rangle, \quad (46.82)$$

gdzie

$$\mathbf{R}(\phi, \vec{n}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{L})\right]. \quad (46.83)$$

W ogólnym przypadku, układ fizyczny może składać się z wielu cząstek (w tym i takich które posiadają spin). Wówczas musimy posługiwać się całkowitym momentem pędu rozważanego układu. Musimy więc wprowadzić

$$\vec{J} - \text{całkowity moment pędu.} \quad (46.84)$$

Odpowiedni operator obrotu będzie miał wtedy postać

$$\mathbf{R}(\phi, \vec{n}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} d\phi (\vec{n} \cdot \vec{J})\right]. \quad (46.85)$$

Omówione wyżej własności obrotów pozostaną niezmienione, tyle że operator \vec{L} musi być zastąpiony przez \vec{J} – całkowity moment pędu. Oczywiście ogólna teoria obrotów ulega wówczas komplikacji, choć zasadnicze wnioski (np. relacje komutacyjne) pozostają w mocy bez istotniejszych zmian.

* * * * *

Rozdział 47

Metoda wariacyjna

47.1 Metoda wariacyjna

47.1.1 Uwagi wstępne

Rachunek zaburzeń stosujemy wtedy, gdy hamiltonian układu można zapisać w postaci $H = H_0 + V$, przy czym

- umiemy rozwiązać zagadnienie własne dla H_0 , tj. znamy stany $\{|\varphi_n\rangle\}$ i energie $\{E_n\}$ spełniające $H_0|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$.
- zaburzenie V jest "małe". Sens tego stwierdzenia dyskutowaliśmy w rozdziale o rachunku zaburzeń.

W wielu praktycznych zagadnieniach przynajmniej jedno z tych założeń nie jest spełnione i rachunek zaburzeń jest tym samym niestosowalny. Potrzebujemy innych metod przybliżonych.

Niech \mathcal{H} będzie przestrzenią stanów pewnego układu fizycznego, zaś H jego hamiltonianem. Weźmy stan $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ (niekoniecznie unormowany) i utwórzmy liczbę

$$E(\phi) = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}. \quad (47.1)$$

Liczba ta oczywiście zależy od wyboru stanu $|\phi\rangle$, dlatego $E(\phi)$ nazywamy funkcjonałem (funkcjonał odwzorowuje przestrzeń funkcji, w tym wypadku przestrzeń stanów, w ciało liczb, tu rzeczywistych). Tak zbudowany funkcjonał ma bardzo pozyteczne własności, które sformułujemy jako twierdzenia.

47.1.2 Twierdzenie pomocnicze

Twierdzenie 47.1 *Funkcjonał $E(\phi)$ ma (ze względu na dobór stanu $|\phi\rangle$) ekstremum wtedy i tylko wtedy, gdy $|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H , tj., gdy $H|\phi\rangle = E(\phi)|\phi\rangle$.*

Dowód. Rozpoczynamy od obliczenia wariacji funkcjonału $E(\phi)$. Z (47.1) mamy

$$\begin{aligned}\delta E(\phi) &= \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + \langle \phi | H | \phi \rangle \left(-\frac{1}{\langle \phi | \phi \rangle^2} \right) \delta \langle \phi | \phi \rangle \\ &= \frac{\delta \langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E(\phi) \frac{\delta \langle \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}.\end{aligned}\quad (47.2)$$

Stąd wynika, że

$$\langle \phi | \phi \rangle \delta E(\phi) = \delta \langle \phi | H | \phi \rangle - E(\phi) \delta \langle \phi | \phi \rangle. \quad (47.3)$$

Obliczmy składniki tej formuły. Biorąc pod uwagę, że hamiltonian H jest ustalony

$$\begin{aligned}\delta \langle \phi | H | \phi \rangle &= \langle \phi + \delta\phi | H | \phi + \delta\phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle \\ &\quad + \langle \delta\phi | H | \delta\phi \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle,\end{aligned}\quad (47.4)$$

gdzie $\delta\phi$ jest dowolną, infinitezymalną zmianą (wariacją) stanu $|\phi\rangle$. Pierwszy i ostatni składnik znoszą się. Zaniedbujemy składnik czwarty, jako małą wyższego rzędu. Zatem

$$\delta \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle. \quad (47.5)$$

Analogicznie obliczymy

$$\delta \langle \phi | \phi \rangle = \langle \delta\phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta\phi \rangle. \quad (47.6)$$

Wykorzystując (47.5) i (47.6) w (47.3) otrzymujemy

$$\begin{aligned}\langle \phi | \phi \rangle \delta E(\phi) &= \langle \delta\phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle - E(\phi) \langle \delta\phi | \phi \rangle - E(\phi) \langle \phi | \delta\phi \rangle \\ &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi \rangle.\end{aligned}\quad (47.7)$$

Założymy teraz, że funkcjonał ma ekstremum. Wobec tego $\delta E(\phi) = 0$ i z (47.7) wynika, że

$$\begin{aligned}0 &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi \rangle \\ &= \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^* \\ &= 2 \operatorname{Re} \langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.\end{aligned}\quad (47.8)$$

Wariacja $\delta\phi$ jest dowolna. Zastąpimy ją przez $i\delta\phi'$. Wówczas, zamiast (47.8) dostaniemy

$$\begin{aligned}0 &= \langle i\delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + \langle \phi | (H - E(\phi)) | i\delta\phi' \rangle \\ &= -i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \phi | (H - E(\phi)) | \delta\phi' \rangle \\ &= -i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle + i \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle^* \\ &= 2 \operatorname{Im} \langle \delta\phi' | (H - E(\phi)) | \phi \rangle.\end{aligned}\quad (47.9)$$

Opuszczając prim i zestawiając ostatnia równość z (47.8) stwierdzamy, że

$$\langle \delta\phi | (H - E(\phi)) | \phi \rangle = 0. \quad (47.10)$$

Ze względu na dowolność wariacji $\delta\phi$ z (47.10) wynika

$$(H - E(\phi)) | \phi \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad H | \phi \rangle = E(\phi) | \phi \rangle, \quad (47.11)$$

a więc stan $|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H z wartością własną $E(\phi)$. Pierwsza część twierdzenia jest udowodniona.

Dowód w odwrotną stronę wychodzi z założenia $H|\phi\rangle = E(\phi)|\phi\rangle$. Rozumowanie powyższe prowadzimy "z dołu w górę" i otrzymamy, że wariacja funkcjonału $e(\phi)$ musi zniknąć. Fakt że $\delta E(\phi) = 0$ oznacza, że $E(\phi)$ ma ekstremum. Dowód twierdzenia jest zakończony. ■

47.1.3 Funkcjonał $E(\phi)$ szacuje energię od góry

Zazwyczaj (za wyjątkiem kilku szczególnych przypadków) nie potrafimy ścisłe rozwiązać zagadnienia własnego dla danego hamiltonianu. Mimo to jednak wiemy, że posiada on energie własne $\{E_n\}$, które możemy zawsze ponumerować tak, aby

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots \quad (47.12)$$

Energie te mogą być zdegenerowane, wówczas energii E_n odpowiada podprzestrzeń \mathcal{H}_n o wymiarze g_n równym stopniowi degeneracji energii E_n . Niech \mathbf{P}_n oznacza operator rzutowania na podprzestrzeń własną \mathcal{H}_n . Dowolny stan $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ można zapisać jako sumę rzutów

$$|\phi\rangle = \sum_n \mathbf{P}_n |\phi\rangle, \quad (47.13)$$

przy czym $\mathbf{P}_n |\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu, tj.,

$$H \mathbf{P}_n |\phi\rangle = E_n \mathbf{P}_n |\phi\rangle. \quad (47.14)$$

Zbadajmy teraz różnicę

$$E(\phi) - E_1 = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E_1. \quad (47.15)$$

Ponieważ zachodzą relacje (47.13) i (47.14) więc z liniowości operatorów

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | H \sum_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \sum_n \langle \phi | E_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle \quad (47.16)$$

Natomiast z rozkładu jedynki $\sum_n \mathbf{P}_n = \hat{\mathbf{1}}$, zatem

$$E_1 = \frac{\langle \phi | E_1 | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\langle \phi | E_1 \sum_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_n \langle \phi | E_1 \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (47.17)$$

Podstawiając (47.16) i (47.17) do (47.15) dostajemy

$$\begin{aligned} E(\phi) - E_1 &= \frac{\sum_n \langle \phi | E_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle - \sum_n \langle \phi | E_1 \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \\ &= \sum_{n \neq 1} (E_n - E_1) \frac{\langle \phi | \mathbf{P}_n | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \end{aligned} \quad (47.18)$$

bo z sumy wypada składnik z $n = 1$. Szacujemy teraz kolejne czynniki. W myśl założenia (47.12) mamy $E_n - E_1 > 0$. Stan $|\phi\rangle$ jest niezerowy, więc $\|\phi\|^2 = \langle \phi | \phi \rangle > 0$. Z idempotentności i hermitowskości projektorów

$$\langle \phi | \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_n \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{P}_n^\dagger \mathbf{P}_n | \phi \rangle = \|\mathbf{P}_n \phi\|^2 \geq 0. \quad (47.19)$$

Tu mamy nierówność nieostrą, bo może się zdarzyć $\mathbf{P}_n |\phi\rangle = 0$, tj., stan $|\phi\rangle$ może być ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_n . Wobec tego, prawa strona wyrażenia (47.18) jest sumą nieujemnych składników, więc cała jest nieujemna. Nieujemna jest więc i lewa strona, to jest

$$E(\phi) - E_1 \geq 0 \implies E(\phi) \geq E_1. \quad (47.20)$$

Wykazaliśmy więc następujące

Twierdzenie 47.2 *Niech H będzie hamiltonianem pewnego układu fizycznego i niech \mathcal{H} oznacza odpowiednią przestrzeń stanów. Wówczas dla dowolnego stanu $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ funkcja $E(\phi)$ spełnia nierówność*

$$E(\phi) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_1, \quad (47.21)$$

to znaczy daje oszacowanie energii stanu podstawowego badanego układu od góry (prawdziwa wartość energii E_1 jest nie większa niż wartość $E(\phi)$). Równość zachodzi wtedy i tylko wtedy, gdy stan $|\phi\rangle$ jest stanem własnym hamiltonianu H .

Dowód. Pierwsza część tezy jest wyprowadzona powyżej. Druga wynika z twierdzenia pomocniczego udowodnionego nieco wcześniej. ■

Zastosowane rozważania dotyczyły stanu podstawowego (tzn. stanu o najniższej energii). Można jednak kontynuować nasze rozważania. Niech stan $|\phi_1\rangle$, za pomocą którego zbudujemy funkcjonał $E(\phi_1)$, będzie ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_1 odpowiadającej energii stanu podstawowego, to jest niech

$$\langle \phi_1 | \mathbf{P}_1 | \phi_1 \rangle = 0. \quad (47.22)$$

teraz zamiast różnicę (47.15) budujemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \frac{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} - E_2. \quad (47.23)$$

W zupełnie identyczny sposób zamiast (47.18) dostaniemy

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_n (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathbf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}. \quad (47.24)$$

Oczywiście zeruje się człon $n = 2$, ale również na mocy (47.22) znika składnik $n = 1$. Zatem teraz

$$E(\phi_1) - E_2 = \sum_{n \geq 3} (E_n - E_2) \frac{\langle \phi_1 | \mathbf{P}_n | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle}. \quad (47.25)$$

Analogiczne rozumowanie pozwala teraz stwierdzić, że

$$E(\phi_1) - E_2 \geq 0 \implies E(\phi_1) \geq E_2. \quad (47.26)$$

A więc po oszacowaniu od góry energii stanu podstawowego, możemy powtórzyć obliczenia (odpowiednio wybierając drugi stan $|\phi_1\rangle$) i oszacować od góry energię E_2 pierwszego stanu wzbudzonego.

Wybierając dalej stan $|\phi_2\rangle$ ortogonalny do podprzestrzeni \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 oszacujemy (od góry) energię E_3 drugiego stanu wzbudzonego. W zasadzie możemy kontynuować takie postępowanie bez ograniczeń. Oczywiście od strony technicznej, niezbędne obliczenia mogą być niezmiernie skomplikowane.

47.1.4 Procedura obliczeń metodą wariacyjną

Przeprowadzoną formalną dyskusję ujmiemy w konkretną procedurę obliczeniową.

- Rozważamy układ fizyczny, którego hamiltonian znamy, ale nie potrafimy rozwiązać odpowiedniego zagadnienia własnego.
- Wybieramy pewien stan próbny $|\phi(\alpha)\rangle$ zależny od parametru $\alpha \in \mathbb{R}$. Wybór ten jest czasem prosty, a czasem trudny. W reprezentacji położeniowej będzie to pewna funkcja falowa $\phi(\alpha, \vec{r})$ również jakoś zależna od parametru α .
- Obliczamy wartość funkcjonału

$$E(\phi_\alpha) = \frac{\langle \phi_\alpha | H | \phi_\alpha \rangle}{\langle \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle}, \quad (47.27)$$

a więc obliczamy wartość oczekiwany hamiltonianu w stanie $|\psi_\alpha\rangle$ i normę tego stanu. Funkcjonał ten aproksymuje z góry (to zapewnia nierówność (47.21) energię E_1 stanu podstawowego układu).

- Obliczoną wartość $E(\phi_\alpha)$ traktujemy jako funkcję parametru α . Szukamy jej minimum, aby jak najlepiej dopasować oszacowanie. Im mniejsza jest wartość $E(\phi_\alpha)$ tym bardziej zbliżamy się (od góry) do poszukiwanej energii E_1 . Używamy tu zwykłych narzędzi analizy matematycznej (szukanie ekstremów funkcji). W rezultacie znajdujemy pewne α_0 , dla którego $E(\phi_\alpha)$ osiąga minimum.

- Stan $|\phi_{\alpha_0}\rangle$ (funkcję falową $\phi(\alpha_0, \vec{r})$) uznajemy za przybliżenie stanu podstawowego układu, zaś minimalną wartość $E(\phi_{\alpha_0})$ za przybliżoną wartość energii tego stanu.
- Wybierając nowy stan próbny $|\phi'(\beta)\rangle$ ortogonalny do (przybliżonego) stanu podstawowego, możemy kontynuować procedurę dla kolejnych stanów wzbudzonych (o coraz wyższych energiach). Ewentualna degeneracja niestety często utrudnia obliczenia, bo komplikuje wybory stanów próbnych.

Schemat ten przedstawia zasadnicze kroki przybliżonej techniki obliczeniowej zwanej metodą wariacyjną Ritz'a. Procedurę tę można na różne sposoby rozwijać i uogólniać. Można na przykład brać funkcje próbne zależne od kilku czy kilkunastu (lub więcej) parametrów. Konstrukcja takich funkcji próbnych wymaga na ogół wielkiego doświadczenia. Odpowiednie obliczenia i optymalizacja uzyskanego funkcjonału najczęściej wymagają złożonych obliczeń numerycznych. Innym sposobem uogólnienia jest tworzenie funkcji próbnych jako kombinacji liniowych innych, znanych funkcji falowych, co zwykle daje się efektywnie przeprowadzić jedynie numerycznie. Metody takie bywają często stosowane w fizyce atomowej i molekularnej, gdzie można stosunkowo łatwo wypisać hamiltonian, którego diagonalizacja (rozwiążanie zagadnienia własnego) jest analitycznie niewykonalna.

Nie będziemy tu dyskutować takich uogólnień metody wariacyjnej. Przedstawimy jeden przykład, który wydaje się być koncepcyjnie prosty, a mimo to wymaga dość pracochłonnych obliczeń.

47.2 Przykład: energia stanu podstawowego atomu helopodobnego

47.2.1 Omówienie problemu

Atom helopodobny składa się z jądra o ładunku Ze i dwóch elektronów. Układ odniesienia zwiążemy ze środkiem jądra (co praktycznie odpowiada środkowi masy) i wypiszemy hamiltonian¹

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_1^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2\mu} - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad \beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}. \quad (47.28)$$

Składniki $\frac{\vec{p}_k^2}{2\mu}$ odpowiadają energii kinetycznej obu elektronów, człony $Z\beta/r_k$ ich energii potencjalnej (oddziaływanie coulombowskiego z jądem). Ostatni składnik hamiltonianu to energia odpychania coulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami. Zauważmy, że hamiltonian ten w żaden sposób nie zależy od spinów elektronów.

Odpychanie coulombowskie pomiędzy elektronami wcale nie musi być małe. Jest ono (dla niezbyt dużych Z) podobnego rzędu, co energia potencjalna oddziaływania z jądem, tak więc stosowalność rachunku zaburzeń budzi wątpliwości. Narzuca się więc zastosowanie metody wariacyjnej.

¹Zwróćmy uwagę, że definicja parametru β jest nieco inna niż, np w (16.5).

Pierwszy krok procedury wariacyjnej polega na wyborze funkcji próbnej. Gdyby elektrony nie odpychały się, wówczas zamiast hamiltonianu (47.28) mielibyśmy

$$\hat{H}\Big|_{no\ rep.} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (47.29)$$

gdzie indeks "no rep." oznacza brak odpychania elektronów (ang. *no repulsion*), zaś \hat{H}_k jest hamiltonianem pojedynczego elektronu, identycznym z hamiltonianem atomu wodoropodobnego. Energia stanu podstawowego atomu helopodobnego byłaby równa podwojonej energii stanu podstawowego atomu wodoropodobnego [patrz (16.77) – (16.82)]

$$E_1^{(He)}\Big|_{no\ rep.} = 2E_1^{(H)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0}. \quad (47.30)$$

Stany (funkcje) własne hamiltonianu (47.29) byłyby iloczynem dobrze nam znanych funkcji falowych $\psi_{nlm}(\vec{r})$ atomu wodoropodobnego [patrz (16.18)]. Dla atomu helopodobnego mielibyśmy więc

$$\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Big|_{no\ rep.} = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2). \quad (47.31)$$

Funkcje falowe ψ_{100} atomu wodoropodobnego są znane

$$\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (47.32)$$

wobec czego, przy braku odpychania między elektronami mielibyśmy

$$\phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Big|_{no\ rep.} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left(-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \quad (47.33)$$

Niestety jednak elektrony faktycznie oddziałują między sobą, a zatem powyższe rozważania stanowią zbyt grube przybliżenie.

47.2.2 Wybór funkcji próbnej. Konstrukcja funkcjonału $E(\phi)$

Odpychanie pomiędzy elektronami ma znak +. Zmniejsza ono efektywną energię (ujemną) przyciągania przez jądro. Spójrzmy więc tak: jeden elektron ekranuje jądro, przez co drugi elektron "widzi" ładunek jądra nieco mniejszy niż rzeczywisty. Dlatego zamiast "grubej" funkcji falowej (47.33) weźmy funkcję próbną w postaci

$$\phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp \left(-\frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right), \quad (47.34)$$

gdzie α jest parametrem rzeczywistym (niekoniecznie całkowitym) zastępującym Z . A więc α wyznacza efektywny ładunek (αe) jądra atomu helopodobnego, taki jaki "widzi" jeden elektron ze względu na to, że drugi ekranuje jądro. Spodziewamy się więc, że ów ładunek efektywny będzie mniejszy od rzeczywistego, tj. spodziewamy się $\alpha < Z$. Parametr

α musimy teraz dopasować, aby zgodnie z omówioną procedurą, otrzymać jak najlepsze przybliżenie.

Rozpoczynamy od zbadania normy funkcji próbnej

$$\langle \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \left| \phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right|^2 = 1, \quad (47.35)$$

bowiem funkcja próbna jest iloczynem unormowanych funkcji falowych atomu wodoropodobnego, których normowanie nie zależy od tego, czy ładunek jądra jest dany przez Z , czy też przez α .

Wobec tego funkcjonal $E(\phi_\alpha)$, który oznaczamy jako $E(\alpha)$ to po prostu element macierzowy

$$E(\alpha) \equiv E(\phi_\alpha) = \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle. \quad (47.36)$$

Do tej pory nie wspominaliśmy o spinach elektronów. Oczywiście funkcję próbna ϕ_α można uzupełnić odpowiednimi stanami spinowymi. Jednak hamiltonian \hat{H} od spinów nie zależy. Stany spinowe wchodzące w skład elementu macierzowego (47.36) są oddzielnie unormowane, dałyby dodatkowy czynnik równy jedności. Istnienie spinu elektronów nie jest więc tu istotne i możemy iść dalej nie myśląc więcej o spinach.

Obliczenia elementu macierzowego (47.36) są żmudne. Najpierw podstawiamy hamiltonian

$$E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) | \phi_\alpha \rangle. \quad (47.37)$$

Hamiltonian elektronu H_k możemy zapisać jako [patrz (15.38), (15.43), a także (16.19)]

$$H_k = - \frac{\hbar^2}{2\mu r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial}{\partial r_k} \right) + \frac{\vec{L}_k^2}{2\mu r_k^2} - \frac{Z\beta}{r_k}. \quad (47.38)$$

Badamy stan podstawowy, w którym liczby kwantowe związane z orbitalnym momensem pędu są równe zeru. Dlatego operatory \vec{L}_k^2 nie dadzą wkładu do elementu (47.37). Pozostaną jedynie części radialne, zatem

$$\begin{aligned} E(\alpha) = & \langle \phi_\alpha | \left[- \frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) - \frac{Z\beta}{r_1} \right. \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{2\mu r_2^2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left(r_2^2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) - \frac{Z\beta}{r_2} + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (47.39)$$

Obliczmy (w reprezentacji położeniowej) jeden z członów różniczkowych

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2\mu r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ & = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 \exp \left(- \frac{\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right) \\ & = \left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu r_1} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \right] \phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \end{aligned} \quad (47.40)$$

Analogiczny wynik dostaniemy dla drugiego członu różniczkowego, przy czym r_1 zostanie zastąpione przez r_2 . Wobec tego z (47.39) dostaniemy

$$\begin{aligned} E(\alpha) = & \langle \phi_\alpha | \left[-\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right. \\ & \left. - Z\beta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (47.41)$$

Pierwszy człon w środku elementu macierzowego jest liczbą, a funkcje ϕ_α są unormowane, więc

$$E(\alpha) = -\frac{\hbar^2}{\mu} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^2 + \langle \phi_\alpha | \left[\left(\frac{\hbar^2 \alpha}{\mu a_0} - Z\beta \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle. \quad (47.42)$$

Możemy jeszcze uprościć zapis, zauważając, że $a_0 = \hbar^2 / \mu \beta$, czyli $\beta = \hbar^2 / \mu a_0$

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \langle \phi_\alpha | \left[\beta(\alpha - Z) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] | \phi_\alpha \rangle, \quad (47.43)$$

co w końcu sprowadza się do wyrażenia

$$\begin{aligned} E(\alpha) = & -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + \beta(\alpha - Z) \langle \phi_\alpha | \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle \\ & + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \end{aligned} \quad (47.44)$$

którego efektywne wyliczenie wymaga obliczenia trzech (a tak naprawdę dwóch) elementów macierzowych (całek).

Pierwsza całka

Aby znaleźć element macierzowy $\langle \phi_\alpha | \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle$ wystarczy obliczyć tylko całkę

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = & \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_1} |\phi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \\ = & \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_1} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \exp \left(-\frac{2\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (47.45)$$

Widać, że zamiana r_1 na r_2 nie zmieni wartości całki. Zatem poszukiwany element macierzowy jest równy podwojonej wartości powyższej całki. Funkcja podcałkowa nie zależy od orientacji wektorów \vec{r}_k . Przechodząc do współrzędnych sferycznych od razu wykonujemy całki po kątach, w ten sposób mamy

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = & 16 \int_0^\infty dr_1 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 r_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \\ & \times \int_0^\infty dr_2 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^3 r_2^2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (47.46)$$

Zamieniamy zmienne całkowania $x_k = \alpha r_k / a_0$ i dostajemy

$$\langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = 16 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \int_0^\infty dx_1 x_1 e^{-2x_1} \int_0^\infty dx_2 x_2^2 e^{-2x_2}. \quad (47.47)$$

Całki bierzemy z tablic całek oznaczonych. Otrzymujemy

$$\langle \phi_\alpha | \frac{1}{r_1} | \phi_\alpha \rangle = 16 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right) \frac{1!}{2^2} \cdot \frac{2!}{2^3} = \frac{\alpha}{a_0}. \quad (47.48)$$

Poszukiwany element macierzowy jest, zgodnie z powyższą dyskusją, równy podwojonej wartości obliczonej całki, a zatem

$$\langle \phi_\alpha | \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_\alpha \rangle = 2 \frac{\alpha}{a_0}. \quad (47.49)$$

Podstawiamy tą wartość do funkcjonału (47.44) i mamy

$$E(\alpha) = -\frac{\beta}{a_0} \alpha^2 + 2\beta(\alpha - Z) \frac{\alpha}{a_0} + \beta \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_\alpha \rangle, \quad (47.50)$$

Pozostaje więc obliczyć ostatni składnik – drugą całkę.

Druga całka

Drugą całkę w (47.44) oznaczamy przez J_α i piszemy

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \langle \phi_\alpha | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \exp \left(-\frac{2\alpha(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (47.51)$$

Najpierw ustalamy \vec{r}_1 i obliczamy całkę względem \vec{r}_2

$$J_\alpha = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right). \quad (47.52)$$

Wektor \vec{r}_2 wyrażamy we współrzędnych sferycznych tak, aby oś z_2 była równoległa do \vec{r}_1 . Wobec tego kąt sferyczny θ_2 jest kątem pomiędzy wektorami \vec{r}_1 a \vec{r}_2 , a zatem z twierdzenia cosinusów

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2} \quad (47.53)$$

i całka J_α przybiera postać

$$\begin{aligned} J_\alpha &= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 \\ &\quad \times \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2}} \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right). \end{aligned} \quad (47.54)$$

Całka po φ_2 jest trywialna. Dokonując zamiany zmiennej całkowania $x = \cos \theta_2$ dostajemy

$$J_\alpha = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \times \int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{(r_1^2 + r_2^2) - 2r_1 r_2 x}}. \quad (47.55)$$

Na podstawie tablic całek nieoznaczonych mamy teraz

$$\int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{b - ax}} = -\frac{2}{a} \sqrt{b - ax} \Big|_{-1}^{+1} = -\frac{2}{a} \sqrt{b - a} + \frac{2}{a} \sqrt{b + a}. \quad (47.56)$$

Wobec tego z (47.55) otrzymujemy dalej

$$J_\alpha = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int d\vec{r}_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \times \left[\frac{2}{2r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \frac{2}{2r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} \right]. \quad (47.57)$$

Całość funkcji podcałkowej nie zależy od orientacji wektora \vec{r}_1 . Przechodzimy w całce po $d\vec{r}_1$ do współrzędnych sferycznych i całka po kątach daje czynnik 4π . Czynnik $r_1 r_2$ skraca się, zatem

$$J_\alpha = 8 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \int_0^\infty dr_2 r_2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) [(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|]. \quad (47.58)$$

Znak modułu $|r_1 - r_2|$ zależy od tego, czy r_2 jest większe, czy mniejsze od r_1 . Z tego powodu całkę po dr_2 rozdzielimy na dwie

$$J_\alpha = 8 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) [r_1 + r_2 - (r_1 + r_2)] \right. \\ \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) [r_1 + r_2 + (r_1 - r_2)] \right\}, \quad (47.59)$$

bowiem w pierwszej całce po dr_2 mamy $r_2 \leq r_1$ czyli $r_1 - r_2 \geq 0$, zaś w drugiej $r_2 \geq r_1$ czyli $r_1 - r_2 \leq 0$. Porządkując, otrzymujemy dalej

$$J_\alpha = 16 \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 \exp \left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0} \right) \times \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) + r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 \exp \left(-\frac{2\alpha r_2}{a_0} \right) \right\}. \quad (47.60)$$

Całki w nawiasie klamrowym obliczamy za pomocą tablic całek nieoznaczonych. Pierwsza całka to

$$\begin{aligned} \int_0^{r_1} dr r^2 \exp\left(-\frac{2\alpha r}{a_0}\right) &= \exp\left(-\frac{2\alpha r}{a_0}\right) \left[-\frac{a_0 r^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right]_0^{r_1} = \\ &= \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[-\frac{a_0 r_1^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r_1}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] + \frac{a_0^3}{4\alpha^3}. \end{aligned} \quad (47.61)$$

Kolejna całka wynosi

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{\infty} dr r \exp\left(-\frac{2\alpha r}{a_0}\right) &= \exp\left(-\frac{2\alpha r}{a_0}\right) \left[-\frac{a_0 r}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r}{4\alpha^2} \right]_{r_1}^{\infty} \\ &= \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0 r_1}{2\alpha} + \frac{a_0^2}{4\alpha^2} \right] \end{aligned} \quad (47.62)$$

Podstawiamy wyliczone całki do (47.60)

$$\begin{aligned} J_{\alpha} &= 16 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int_0^{\infty} dr_1 r_1 \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \\ &\quad \times \left\{ \frac{a_0^3}{4\alpha^3} + \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[-\frac{a_0 r_1^2}{2\alpha} - \frac{a_0^2 r_1}{2\alpha^2} - \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] \right. \\ &\quad \left. + \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0 r_1^2}{2\alpha} + \frac{a_0^2 r_1}{4\alpha^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (47.63)$$

Po elementarnych uproszczeniach wewnątrz nawiasu klamrowego otrzymujemy

$$\begin{aligned} J_{\alpha} &= 16 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^6 \int_0^{\infty} dr_1 r_1 \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \\ &\quad \times \left\{ \frac{a_0^3}{4\alpha^3} - \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[\frac{a_0^2 r_1}{4\alpha^2} + \frac{a_0^3}{4\alpha^3} \right] \right\} \\ &= 4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 \int_0^{\infty} dr_1 r_1 \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \\ &\quad \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2\alpha r_1}{a_0}\right) \left[\frac{\alpha r_1}{a_0} + 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (47.64)$$

Wprowadzamy nową zmienną całkowania $x = \alpha r_1/a_0$ i mamy

$$\begin{aligned} J_{\alpha} &= 4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \int_0^{\infty} dx x e^{-2x} \left[1 - e^{-2x} (x + 1) \right] \\ &= 4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \left[\int_0^{\infty} dx x e^{-2x} - \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-4x} - \int_0^{\infty} dx x e^{-4x} \right]. \end{aligned} \quad (47.65)$$

Całki w nawiasie obliczamy na podstawie tablic całek oznaczonych

$$J_{\alpha} = 4 \left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \left[\frac{1!}{2^2} - \frac{2!}{4^3} - \frac{1!}{4^2} \right] = \frac{5}{8} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right), \quad (47.66)$$

co kończy obliczenia drugiej z potrzebnych nam całek.

47.2.3 Dyskusja wyników

Żmudnie obliczoną drugą całkę podstawiamy do (47.50) i otrzymujemy funkcjonał $E(\alpha)$ w postaci

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= -\frac{\beta\alpha^2}{a_0} + 2\beta(\alpha - Z)\left(\frac{\alpha}{a_0}\right) + \frac{5\beta}{8}\left(\frac{\alpha}{a_0}\right) \\ &= \frac{\beta}{a_0}\left(\alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha\right). \end{aligned} \quad (47.67)$$

Wyrażenie to musimy zminimalizować, aby funkcjonał $E(\alpha) = \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\alpha \rangle$ jak najlepiej przybliżał (od góry) energię stanu podstawowego atomu helopodobnego. $E(\alpha)$ jest funkcją kwadratową parametru α i oczywiście ma minimum, gdy

$$2\alpha - \left(2Z - \frac{5}{8}\right) = 0, \quad (47.68)$$

co zachodzi dla wartości

$$\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}. \quad (47.69)$$

Minimalna wartość badanego funkcjonału wynosząca $E(\alpha_0)$ najlepiej (w ramach przyjętego modelu ekranowania jądra przez elektrony) przybliża energię stanu podstawowego atomu helopodobnego. Obliczamy więc z (47.67) i (47.69)

$$\begin{aligned} E(\alpha_0) &= E\left(Z - \frac{5}{16}\right) = \frac{\beta}{a_0} \left[\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - 2Z\left(Z - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{8}\left(Z - \frac{5}{16}\right) \right] \\ &= \frac{\beta}{a_0} \left[-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right] = -\frac{\beta}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2. \end{aligned} \quad (47.70)$$

Wynik ten warto porównać z grubym oszacowaniem (47.30), w którym zaniedbaliśmy wzajemne oddziaływanie (odpychanie) pomiędzy elektronami.

Podsumowując stwierdzamy, że w naszym modelu (ekranowanie jądra) mamy:

- najlepsze oszacowanie energii stanu podstawowego atomu helopodobnego

$$E_1 \approx -\frac{\beta}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -Z^2 \frac{\beta}{a_0} \left(1 - \frac{5}{8Z} + \frac{25}{256Z^2}\right) \quad (47.71)$$

gdzie $\beta = e^2/(4\pi\epsilon_0)$ oraz $a_0 = \hbar^2/\mu\beta$;

- przybliżoną funkcję falową dla tego stanu

$$\phi_{\alpha_0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\alpha_0}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\alpha_0 \frac{r_1 + r_2}{a_0}\right), \quad (47.72)$$

gdzie parametr $\alpha_0 = Z - \frac{5}{16}$.

Przybliżona wartość energii stanu podstawowego (47.71) "poprawia" się dla dużych Z . Warto zdać sobie sprawę z wartości liczbowych uzyskanych rezultatów. Przypomnijmy,

że energia jonizacji atomu wodoru wynosi $E_I = \beta/2a_0 = 13.6$ eV. Wobec tego iloraz $\beta/a_0 = 27.2$ eV. Zatem, z (47.71) dla atomu helu ($Z = 2$) otrzymujemy

$$E_1 \approx -27.2 \cdot \left(\frac{27}{16}\right)^2 \text{ eV} \approx -27.2 \cdot 2.85 \text{ eV} \approx -77.5 \text{ eV}, \quad (47.73)$$

co zupełnie nieźle zgadza się z wartością zmierzoną eksperymentalnie wynoszącą -78.6 eV. Błąd względny wynosi w przybliżeniu 1.4%. Można pokazać, że dla cięższych atomów (np. dla jonu tlenu O^{+6} , analogiczny błąd względny jest mniejszy niż 0.1%).

Jak się okazuje, czym zajmiemy się za chwilę, rachunek zaburzeń (w pierwszym rzędzie) daje gorszą zgodność z doświadczeniem.

47.2.4 Pierwszy rząd rachunku zaburzeń

Ponownie rozważymy stan podstawowy atomu helopodobnego, ale tym razem w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu. Zrobimy to, choć jego stosowalność może wydawać się wątpliwa.

Hamiltonian niezaburzony przyjmiemy w postaci (47.29) – będzie to suma dwóch hamiltonianów "wodoropodobnych". W związku z tym, niezaburzona funkcja falowa ma postać (47.33), to jest

$$\phi_1^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0}\right). \quad (47.74)$$

Energia niezaburzonego stanu podstawowego jest sumą dwóch energii "wodoropodobnych" i jest dana w (47.30), co tutaj zapiszemy jako

$$E_1^{(0)} = -Z^2 \frac{\beta}{a_0}. \quad (47.75)$$

Elektrony są obdarzone spinem, więc powinniśmy uzupełnić funkcję falową (47.74) stanami spinowymi określonymi liczbami kwantowymi m_{s1} i m_{s2} równymi $\pm\frac{1}{2}$. Stany spinowe tworzą 4 możliwe kombinacje, więc stan podstawowy jest 4-krotnie zdegenerowany.

Zaburzeniem jest oczywiście coulombowskie odpychanie pomiędzy elektronami. Hamiltonian zaburzenia to

$$V = \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (47.76)$$

Stan podstawowy jest zdegenerowany, więc musimy zbudować macierz zaburzenia

$$W = \langle \phi_{1,m_{s1},m_{s2}}^{(0)} | V | \phi_{1,M_{s1},M_{s2}}^{(0)} \rangle, \quad (47.77)$$

o wymiarze 4×4 , bowiem uzupełniliśmy funkcję falową stanami spinowymi. Oddziaływanie V nie zależy od spinów, a stany spinowe są niezależne od orbitalnych oraz ortonormalne. Tym samym, macierz W , której elementy są numerowane liczbami spinowymi jest diagonalna. Co więcej, na diagonali mamy tylko jeden element macierzowy $\langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle$.

Wszystkie cztery wartości własne macierzy zaburzenia są równe temu elementowi – zaburzenie nie usuwa degeneracji, a spin nie jest w tym problemie istotny. Omawiany element macierzowy jest po prostu poprawką pierwszego rzędu do energii stanu podstawowego

$$E_1^{(1)} = \langle \phi_1^{(0)} | V | \phi_1^{(0)} \rangle. \quad (47.78)$$

Trzeba teraz obliczyć tę poprawkę. Podstawiając funkcję falową $\phi_1^{(0)}$ według (47.74) i hamiltonian zaburzenia, dostajemy

$$E_1^{(1)} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\beta}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \exp \left(- \frac{2Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right). \quad (47.79)$$

Całka ta (z dokładnością do czynnika β) jest formalnie identyczna z całką J_α określoną w (47.51) tyle, że tutaj Z zastąpiło parametr α . Obliczenia są więc zupełnie takie same. Korzystając z wyniku (47.66), mamy od razu

$$E_1^{(1)} = \frac{5\beta}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right), \quad (47.80)$$

co kończy obliczenia. Poprawiona (w pierwszym rzędzie) energia stanu podstawowego atomu helopodobnego wynosi więc

$$\begin{aligned} E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} &= -Z^2 \frac{\beta}{a_0} + \frac{5\beta}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right) \\ &= -\frac{\beta}{a_0} \left(Z^2 - \frac{5Z}{8} \right) = -Z^2 \frac{\beta}{a_0} \left(1 - \frac{5}{8Z} \right). \end{aligned} \quad (47.81)$$

Dyskusja przebiega tu podobnie jak w przypadku wariacyjnym. Porównując ten wynik z energią (47.71) uzyskaną metodą wariacyjną widzimy, że

$$E_1^{(zab)} > E_1^{(war)}, \quad (47.82)$$

wiemy zaś, że metoda wariacyjna przybliża prawdziwą wartość energii od góry. Wynik otrzymany w ramach rachunku zaburzeń pierwszego rzędu ma większą wartość, jest więc rzeczywiście gorszym przybliżeniem niż rezultat wariacyjny. Wynik (47.81) można poprawiać w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, mając nadzieję na otrzymanie lepszego przybliżenia. Ale i metodę wariacyjną można także ulepszać.

* * * * *

Rozdział 48

Operator gęstości

48.1 Przypomnienie

Niech \mathcal{H} oznacza przestrzeń Hilberta stanów pewnego układu fizycznego. Niech dalej $|\chi\rangle \in \mathcal{H}$ będzie stanem własnym pewnej obserwabli \hat{A} (tzn. $\hat{A}|\chi\rangle = a|\chi\rangle$). Założymy teraz, że rozważany układ fizyczny jest przygotowany w stanie $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że dokonując pomiaru obserwabli \hat{A} otrzymamy wartość własną a , zaś po pomiarze układ będzie w stanie $|\chi\rangle$.

Odpowiedź na to pytanie wynika natychmiast z 4-ego postulatu mechaniki kwantowej (12.5). Prawdopodobieństwo to wynosi

$$P_\chi = |\langle \chi | \psi \rangle|^2. \quad (48.1)$$

Posługując się żargonem mechaniki kwantowej (niestety bardzo często używanym) mówimy, że P_χ jest prawdopodobieństwem tego, że układ przygotowany w stanie $|\psi\rangle$ został znaleziony w stanie $|\chi\rangle$. Pomija się przy tym stwierdzenie, że jest to rezultat pomiaru obserwabli \hat{A} , której stanem własnym jest $|\chi\rangle$.

Możemy jednak uniknąć stwierdzeń żargonowych. W tym celu przyjrzyjmy się dokładniej wyrażeniu (48.1). Piszemy

$$P_\chi = \langle \psi | \chi \rangle \langle \chi | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{P}_\chi | \psi \rangle = \langle \mathbf{P}_\chi \rangle, \quad (48.2)$$

gdzie $\mathbf{P}_\chi = |\psi\rangle\langle\psi|$ jest projektorem, operatorem rzutowania na stan $|\chi\rangle$. Rozważane prawdopodobieństwo jest więc wartością oczekiwanaą projektora \mathbf{P}_χ . Mówimy więc, że prawdopodobieństwo tego, że układ przygotowany w stanie $|\psi\rangle$ zostanie znaleziony w stanie $|\chi\rangle$ jest równe wartości oczekiwanej (dla stanu $|\psi\rangle$) projektora \mathbf{P}_χ . Jeszcze inaczej: $P_\chi = \langle \mathbf{P}_\chi \rangle$ jest prawdopodobieństwem obsadzenia stanu $|\chi\rangle$ dla układu przygotowanego w stanie $|\psi\rangle$. Rozważania te nie wnoszą, tak naprawdę, niczego nowego. Stanowią jednak pomoc przy ustalaniu terminologii i będą także przydatne przy dyskusji koncepcji związanych z operatorem gęstości.

Zakończymy tę część wykładu oczywistym stwierdzeniem.

Twierdzenie 48.1 *Wartość oczekiwana projektora \mathbf{P}_χ jest nieujemna*

$$\langle \mathbf{P}_\chi \rangle \geq 0. \quad (48.3)$$

Dowód. Z (48.2) wynika $\langle \mathbf{P}_\chi \rangle = |\langle \chi | \psi \rangle|^2 \geq 0$, co kończy dowód. ■

48.2 Formalny operator gęstości

48.2.1 Wprowadzenie

Tak naprawdę, żaden układ fizyczny nie jest całkowicie izolowany¹. Jedynym wyjątkiem jest cały Wszechświat, lecz jest to układ dość złożony, więc trudno poddający się całkowitym badaniom. Realistycznie rzecz biorąc, mamy zwykle do czynienia z pewnym (niewielkim) układem fizycznym \mathcal{A} , który znajduje się w takim czy innym środowisku lub otoczeniu. Środowisko stanowi także pewien układ fizyczny, który oznaczamy symbolem \mathcal{E} . Czym jest owo środowisko, nie rozstrzygamy, jednak spodziewamy się, iż jest to układ duży i skomplikowany. Pozostaniemy więc przy intuicyjnym rozumieniu terminów "układ" i "środowisko".

Rozważamy więc układ $\mathcal{A} + \mathcal{E}$ złożony z dwóch podukładów. Podukład \mathcal{A} jest z założenia dostępny i można na nim wykonywać różnorodne eksperymenty. Możemy mierzyć wartości obserwabli, badać jego stan. Natomiast środowisko \mathcal{E} jest słabo dostępne (choć by ze względu na jego rozmiary), nie mamy możliwości mierzenia wszystkich parametrów je charakteryzujących². Naszym celem jest zbadanie konsekwencji zarysowanej sytuacji fizycznej.

Niech teraz $\mathcal{H}_\mathcal{A}$ będzie przestrzenią stanów podukładu \mathcal{A} , a $\mathcal{H}_\mathcal{E}$ odpowiednią przestrzenią Hilberta dla środowiska \mathcal{E} . W tych przestrzeniach mamy bazy ortonormalne

$$\{ |\varphi_m \rangle \} \quad \text{w} \quad \mathcal{H}_\mathcal{A}, \quad (48.4a)$$

$$\{ |\Phi_\alpha \rangle \} \quad \text{w} \quad \mathcal{H}_\mathcal{E}. \quad (48.4b)$$

Indeksy "m" i "α" występujące w (48.4) mogą być złożone – mogą być tzw. multiindeksami. Nie jest to jednak ważne dla istoty naszych rozważań. Sumy, o których będziemy mówić mogą być wielokrotne, mogą być całkami po zbiorach ciągłych [patrz rozdz. 9]. Nie ma to jednak znaczenia, koncentrujemy się na sprawach zasadniczych, a nie drugoplanowych. Powyższe uwagi pozwalają zapisać stan układu $\mathcal{A} + \mathcal{E}$ w prostej postaci

$$| \Psi_{\mathcal{A}+\mathcal{E}} \rangle = \sum_m \sum_\alpha C_{m\alpha} |\varphi_m \rangle \otimes |\Phi_\alpha \rangle, \quad (48.5)$$

¹Prowadzona tu dyskusja bazuje na odpowiednim rozdziale podręcznika Feynmana [9].

²Zazwyczaj środowisko jest zbyt wielkie aby można było dokonać pomiarów określających jego stan. Problemy związane z oddziaływaniami pomiędzy interesującym nas układem fizycznym i otoczeniem badane są w ramach tzw. teorii dekoherencji.

przy czym obowiązuje warunek normalizacyjny

$$\sum_m \sum_{\alpha} |C_{m\alpha}|^2 = 1. \quad (48.6)$$

W podkładzie \mathcal{A} możemy dokonywać pomiarów. Wobec tego interesuje nas, na przykład, wartość oczekiwana $\langle A \rangle$ obserwabli dotyczącej jedynie podkładu \mathcal{A} . Musimy jednak uwzględnić, że mamy do czynienia z całością $\mathcal{A} + \mathcal{E}$. Konsekwentnie obliczając mamy

$$\langle A \rangle = \langle \Psi_{\mathcal{A}+\mathcal{E}} | \hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}} | \Psi_{\mathcal{A}+\mathcal{E}} \rangle, \quad (48.7)$$

gdzie operator \hat{A} działa tylko i wyłącznie w przestrzeni $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}$, tzn. $\hat{A} : \mathcal{H}_{\mathcal{A}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$. Ponieważ obowiązuje rozwinięcie (48.5) więc dalej mamy

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} C_{m\alpha}^* \langle \Phi_{\alpha} | \langle \varphi_m | \hat{A} \otimes \hat{\mathbf{1}} | \varphi_n \rangle | \Phi_{\beta} \rangle C_{n\beta} \\ &= \sum_{m,n} \sum_{\alpha,\beta} C_{n\beta} C_{m\alpha}^* \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \hat{\mathbf{1}} | \Phi_{\beta} \rangle, \end{aligned} \quad (48.8)$$

Z ortonormalności bazy w $\mathcal{H}_{\mathcal{E}}$ mamy dalej

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} \sum_{\alpha} C_{n\alpha} C_{m\alpha}^* A_{mn}, \quad (48.9)$$

przy czym $\langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle = A_{mn}$ jest elementem macierzowym obserwabli \hat{A} . W tym momencie wprowadzimy oznaczenie

$$\rho_{nm} = \sum_{\alpha} C_{n\alpha} C_{m\alpha}^*. \quad (48.10)$$

Liczby ρ_{nm} nazwiemy elementami macierzowymi operatora gęstości dla podkładu \mathcal{A} zapisanymi w bazie (48.4a). Podkreślimy, że ze względu na sumowanie w (48.10) zależność od środowiska \mathcal{E} znikła. Stosując (48.10) w wartości oczekiwanej (48.9) dostajemy

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} A_{mn} \quad (48.11)$$

W myśl reguł rachunku macierzowego otrzymujemy

$$\langle A \rangle = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nn} = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{A} \}. \quad (48.12)$$

Na koniec zauważmy, że relacja (48.10) raczej nie może stanowić podstawy do konstrukcji operatora gęstości $\hat{\rho}$. Wynika to stąd, że na ogół nie znamy wektora stanu $|\Psi_{\mathcal{A}+\mathcal{E}}\rangle$ (48.5). Dlatego też prezentowana metod wprowadzenia operatora gęstości $\hat{\rho}$ ma charakter formalny. W dalszych częściach niniejszego rozdziału omówimy własności operatora $\hat{\rho}$, jego sens fizyczny, a także nakreślimy sposoby jego praktycznej konstrukcji.

Na zakończenie podkreślimy istotny fakt. Operator gęstości (48.10) pojawia się jako efekt oddziaływania interesującego nas podkładu fizycznego \mathcal{A} z otoczeniem \mathcal{E} .

48.2.2 Własności operatora gęstości

Przyjmijmy formalną definicję (48.10) i zbadajmy jej fundamentalne konsekwencje.

Hermitowskość

Operator gęstości jest hermitowski. Z definicji (48.10) wynika, że

$$\rho_{nm}^* = \sum_{\alpha} C_{n\alpha}^* C_{m\alpha} = \sum_{\alpha} C_{m\alpha} C_{n\alpha}^* = \rho_{mn}, \quad (48.13)$$

co jest wyznacznikiem hermitowskości. Oczywistą konsekwencją jest fakt, że operator gęstości ma rzeczywiste wartości własne, a jego wektory własne rozpinają przestrzeń stanów. Konsekwencje tego faktu omówimy dalej.

Normowanie

Ślad operatora gęstości jest równy jedności. Istotnie, z (48.10) daje

$$\text{Tr} \{ \hat{\rho} \} = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \sum_{\alpha} C_{n\alpha} C_{n\alpha}^* = 1, \quad (48.14)$$

co wynika z warunku (48.6) normowania stanu $|\Psi_{\mathcal{A}+\mathcal{E}}\rangle$.

Zwróćmy uwagę, że normowanie można wykazać inaczej. Dla operatora jednostkowego $\hat{A} = \hat{\mathbf{1}}$ w oczywisty sposób³ mamy $\langle A \rangle = \langle \hat{\mathbf{1}} \rangle = 1$. Wobec tego z (48.12) mamy

$$1 = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{\mathbf{1}} \} = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \}. \quad (48.15)$$

Dodatniość

Przypomnijmy najpierw definicję (pół)dodatniości operatora

Definicja Operator $\hat{B} : \mathcal{H}_{\mathcal{A}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$ nazywamy (pół)dodatnim, jeśli

$$\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle \geq 0, \quad (48.16)$$

dla dowolnego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$.

W typowym jargonie mechaniki kwantowej często pomija się przedrostek "pół" i mówi się po prostu o dodatniości.

Wykażemy teraz, że operator $\hat{\rho}$ jest dodatni (w powyżej omówionym sensie). Badamy więc wartość oczekiwana $\langle \psi | \rho | \psi \rangle$, gdzie $|\psi\rangle$ jest dowolnym wektorem z $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}$. Wektor ten można rozłożyć w bazie (48.4a)

$$|\psi\rangle = \sum_m b_m |\varphi_m\rangle. \quad (48.17)$$

³ Istotnie $\langle \hat{\mathbf{1}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{1}} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1$, co wynika z normowania wektora stanu

A zatem

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_m \sum_n b_m^* b_n \langle \varphi_m | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \sum_m \sum_n b_m^* b_n \sum_{\alpha} C_{m\alpha} C_{n\alpha}^*, \quad (48.18)$$

co wynika z określenia (48.10). Przegrupowując, otrzymujemy

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_{\alpha} \left(\sum_m b_m^* C_{m\alpha} \right) \left(\sum_n b_n C_{n\alpha}^* \right). \quad (48.19)$$

Oznaczamy liczby zespolone $z_{\alpha} = \sum_m b_m^* C_{m\alpha}$ i piszemy

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_{\alpha} z_{\alpha} z_{\alpha}^* = \sum_{\alpha} |z_{\alpha}|^2 \geq 0, \quad (48.20)$$

co dowodzi dodatniości operatora gęstości.

Podsumowanie

Operator gęstości $\hat{\rho} : \mathcal{H}_{\mathcal{A}} \rightarrow \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$ ma następujące własności

1. Hermitowskość : $\hat{\rho} = \hat{\rho}^{\dagger}$, (48.21a)

2. Normowanie : $\text{Tr} \{ \rho \} = 1$, (48.21b)

3. Dodatniość : $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0$, dla dowolnego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$. (48.21c)

Uwagi dodatkowe

Własność hermitowskości operatora gęstości jest nadmiarowa, wynika bowiem z własności dodatniości. W stwierdzeniu, że $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0$ tkwi ukryte założenie, iż $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \in \mathbb{R}$, bowiem w dziedzinie liczb zespolonych nie ma relacji "większy lub równy". Sformułujemy teraz pewne twierdzenie.

Twierdzenie 48.2 *Niech \hat{F} będzie operatorem $\hat{F} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$. Zakładamy, że dla dowolnego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ element macierzowy $\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle \in \mathbb{R}$. Wynika stąd, że*

$$\langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*, \quad (48.22)$$

dla dowolnych $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle \in \mathcal{H}$. Oznacza to, że $\hat{F} = \hat{F}^{\dagger}$.

Dowód. Niech $|\Phi\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$, dla dowolnych $a, b \in \mathbb{C}$ oraz $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle \in \mathcal{H}$. Wobec tego

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{F} | \Phi \rangle &= |a|^2 \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_1 \rangle + |b|^2 \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_2 \rangle \\ &\quad + a^* b \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle + a b^* \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (48.23)$$

Z założenia lewa strona powyższej relacji jest liczbą rzeczywistą. Rzeczywista musi być także strona prawa. Składniki w pierwszej linii są rzeczywiste – znów na mocy założenia. Trzeba więc rozważyć drugą linię. Warunek rzeczywistości drugiej linii to

$$a^* b \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle + a b^* \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle = a b^* \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle^* + a^* b \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*. \quad (48.24)$$

Położmy teraz $a = b = 1$, dostajemy

$$\langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle^* + \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*. \quad (48.25)$$

Biorąc zaś $a = 1$, $b = i$ z (48.24) dostajemy

$$i \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle - i \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle = -i \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle^* + i \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*. \quad (48.26)$$

Skracamy czynnik i i mamy

$$\langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle - \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle = -\langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle^* + \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*. \quad (48.27)$$

Dodając stronami formuły (48.25) i (48.27) otrzymujemy

$$2 \langle \phi_1 | \hat{F} | \phi_2 \rangle = 2 \langle \phi_2 | \hat{F} | \phi_1 \rangle^*, \quad (48.28)$$

co oznacza, że operator \hat{F} jest hermitowski, tzn. $\hat{F} = \hat{F}^\dagger$. ■

Udowodnione twierdzenie jest godne uwagi. Wynika to stąd, że założenie jest szcześcielnym przypadkiem tezy. Sytuacja taka jest niezwykła, rzadko kiedy z przypadku szcześcielnego wynika ogólny. Zwróćmy uwagę, że kluczową rolę odgrywa fakt, że mówimy tu o przestrzeni Hilberta nad ciałem liczb zespolonych.

Oczywiście twierdzenie to zastosowane do operatora gęstości wskazuje, że założenie o dodatniości (czyli, że $\langle \psi | \rho | \psi \rangle \in \mathbb{R}$) implikuje, iż $\rho = \rho^\dagger$. A więc hermitowskość jest konsekwencją dodatniości. W tym właśnie sensie hermitowskość jest własnością nadmiarową.

48.2.3 Dalsze własności operatora gęstości

Konsekwencje hermitowskości

Operator gęstości jest operatorem hermitowskim, można go więc zdiagonalizować i napisać

$$\rho |k\rangle = w_k |k\rangle, \quad (48.29)$$

gdzie $w_k \in \mathbb{R}$ oraz $|k\rangle$ to wartości własne i wektory własne ρ . Wektory $|k\rangle$ tworzą bazę ortonormalną w \mathcal{H}_A

$$\langle j | k \rangle = \delta_{jk}, \quad \sum_k |k\rangle \langle k| = 1. \quad (48.30)$$

Oczywiście implikuje to rozkład spektralny dla operatora gęstości

$$\rho = \sum_k w_k |k\rangle \langle k| \quad \text{with} \quad w_k \in \mathbb{R}. \quad (48.31)$$

Konsekwencje normowania

Operator gęstości jest unormowany (patrz (48.21a)) Wynika stąd, że

$$1 = \text{Tr} \{ \rho \} = \text{Tr} \left\{ \sum_k w_k |k\rangle\langle k| \right\} = \sum_k w_k \langle k|k \rangle = \sum_k w_k. \quad (48.32)$$

Suma wartości własnych operatora gęstości jest równa jedności.

Konsekwencje dodatniości

Twierdzimy, że wartości własne w_k operatora gęstości są nieujemne

$$w_k \geq 0. \quad (48.33)$$

Istotnie, wartość oczekiwana dowolnego projektora [patrz (48.3)] jest nieujemna. A zatem dla projektora wybranego w szczególny sposób, $\mathbf{P}_k = |k\rangle\langle k|$ mamy

$$0 \leq \langle \mathbf{P}_k \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{P}_k \}. \quad (48.34)$$

Obliczając dalej dostajemy

$$0 \leq \sum_j \langle j | \rho \mathbf{P}_k | j \rangle = \sum_j \langle j | \rho | k \rangle \delta_{kj} = \langle k | \rho | k \rangle = w_k, \quad (48.35)$$

co kończy dowód stwierdzenia (48.33).

Uwagi o dodatniości

Wykazaliśmy, że wartości własne operatora gęstości są nieujemne. Jest to konsekwencja faktu, że ρ jest operatorem dodatnim. Można pójść w odwrotną stronę. Założymy mianowicie, że operator ρ ma rozkład (48.31), gdzie $w_k \geq 0$. Pokażemy, że konsekwencją jest dodatniość w sensie relacji (48.21c). Badamy ponownie wartość oczekiwana $\langle \psi | \rho | \psi \rangle$, gdzie $|\psi\rangle$ jest dowolnym wektorem, który można zapisać w bazie

$$|\psi\rangle = \sum_k f_k |k\rangle. \quad (48.36)$$

Wobec tego

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle = \sum_{j,k} f_j^* f_k \langle j | \rho | k \rangle = \sum_{j,k} f_j^* f_k w_k \delta_{jk} = \sum_j |f_j|^2 w_k. \quad (48.37)$$

Iloczyny liczb nieujemnych są nieujemne. Suma liczb nieujemnych jest nieujemna, a zatem

$$\langle \psi | \rho | \psi \rangle \geq 0, \quad (48.38)$$

co było do wykazania. Wnioskujemy, że założenie o dodatniości operatora ρ oznacza nieujemność wartości własnych i na odwrót.

Na tym kończymy pierwszą część badań formalnych własności operatora gęstości.

48.2.4 Interpretacja liczb w_k

Zapiszmy wybrane człony z relacji (48.33)–(48.35)

$$\langle \mathbf{P}_k \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{P}_k \} = w_k. \quad (48.39)$$

Relacja ta pozwala uogólnić interpretację wartości oczekiwanej $\langle \mathbf{P}_k \rangle$. Dawniej utożsamialiśmy wartość $\langle \psi | \mathbf{P}_k | \psi \rangle$ z prawdopodobieństwem obsadzenia stanu $|k\rangle$ w układzie przygotowanym w stanie $|\psi\rangle$. Teraz, zgodnie z (48.39) nazwiemy w_k prawdopodobieństwem obsadzenia stanu $|k\rangle$ w układzie \mathcal{A} przygotowanym w stanie opisanym operatorem gęstości ρ . Warunek normowania sprawia, że interpretacja taka jest do przyjęcia. Sugeruje to, że operator gęstości jest obiektem ogólniejszym niż prosty stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\mathcal{A}}$.

Co więcej, z (48.12)

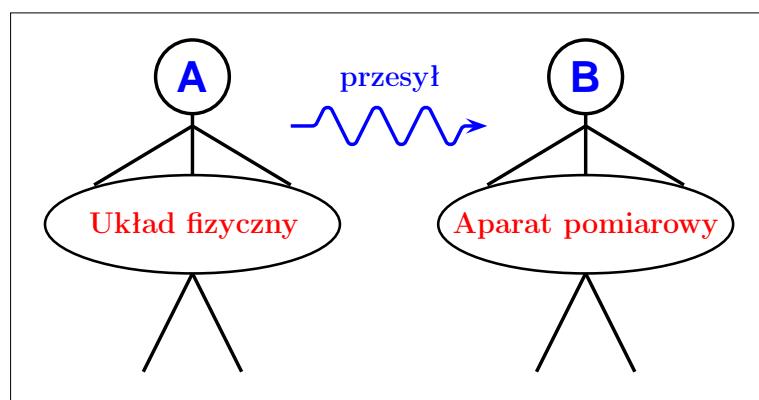
$$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ \rho A \} = \sum_{k,n} w_k |k\rangle \langle k| A = \sum_k w_k \langle k | A | k \rangle = \sum_k w_k \langle A \rangle_k, \quad (48.40)$$

gdzie $\langle A \rangle_k$ jest wartością oczekiwanaą obserwabli A w stanie $|k\rangle$. Możemy więc powiedzieć, że kwantowo-mechaniczny wynik $\langle A \rangle_k$ pojawia się z prawdopodobieństwem w_k – prawdopodobieństwem obsadzenia stanu $|k\rangle$. A więc na "aspekt kwantowo-mechaniczny" nakłada się dodatkowy "aspekt" statystyczny.

Pojawiają się tu jednak pewne trudności interpretacyjne. Do ich bardziej szczegółowej dyskusji przejdziemy nieco dalej, po wprowadzeniu koncepcji stanów czystych i mieszanych.

48.3 Stany czyste i mieszane

Rozważmy teraz pewne sytuacje eksperymentalne, w których bierze udział dwoje fizyków: Adam i Barbara. Adam przygotowuje układ fizyczny \mathcal{A} do pomiarów, zaś Barbara wykonuje pomiary w układzie dostarczonym przez kolegę.

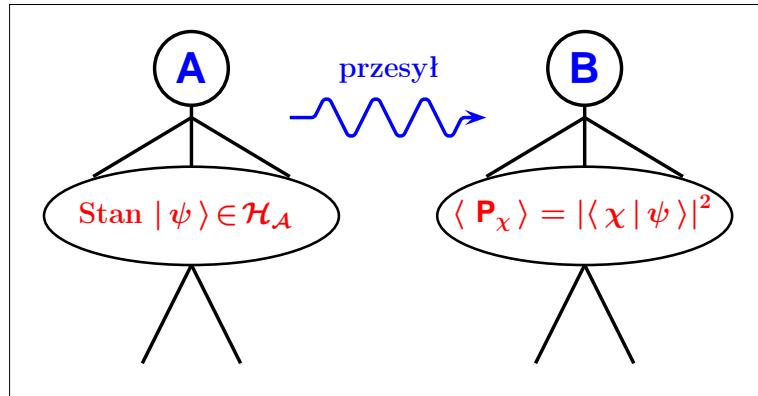


Rys. 48.1: Przygotowanie układu fizycznego i pomiar.

Zadanie Barbary jest proste. Zbada ona z jakim prawdopodobieństwem układ przygotowany przez Adama znajduje się w stanie $|\chi\rangle$. Aby uzyskać odpowiedź, Barbara przygotowuje aparat pomiarowy mierzący wartość oczekiwana projektora $\mathbf{P}_\chi = |\chi\rangle\langle\chi|$. Działanie Adama może być jednak różne. Omówimy dwie zasadniczo różne sytuacje.

48.3.1 Stany czyste i mieszane – dyskusja jakościowa

Adam przygotowuje układ \mathcal{A} w dobrze określonym stanie $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_\mathcal{A}$.



Rys. 48.2: Adam wysyła układ \mathcal{A} w stanie czystym, a Barbara mierzy wartość oczekiwana projektora.

Barbara dokonuje pomiaru⁴ – szuka odpowiedzi na postawione pytanie. Wynik przez nią uzyskany jest prosty i zgodny z przewidywaniem (patrz (48.2))

$$\langle \mathbf{P}_\chi \rangle = \langle \psi | \mathbf{P}_\chi | \psi \rangle = |\langle \chi | \psi \rangle|^2 \quad (48.41)$$

i mieści się w przedziale $(0, 1)$, zgodnie z nierównością Schwartza, bowiem oba wektory są oczywiście unormowane. Doświadczenie Barbary ma typowe znamiona kwantowo-mechaniczne. W serii pomiarów Barbara czasem znajduje układ w stanie $|\chi\rangle$, a czasem nie. Średnia ilość udanych pomiarów stanowi ułamek (równy $|\langle \chi | \psi \rangle|^2$) całkowitej liczby pomiarów.

Stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_\mathcal{A}$ przygotowany przez Adama nazwiemy stanem czystym.

Zauważmy, że stanowi temu można także przypisać operator gęstości. Zidentyfikujemy go zestawiając definicję (48.12) z relacją (48.41). Z jednej strony mamy

$$\langle \mathbf{P}_\chi \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{P}_\chi \} = \text{Tr} \{ \rho | \chi \rangle \langle \chi | \} = \langle \chi | \rho | \chi \rangle. \quad (48.42)$$

Z drugiej strony

$$\langle \mathbf{P}_\chi \rangle = |\langle \chi | \psi \rangle|^2 = \langle \chi | \psi \rangle \langle \psi | \chi \rangle. \quad (48.43)$$

⁴Oczywiście Barbara musi wykonać całą serię pomiarów. W tym celu Adam dostarcza jej odpowiednio wiele egzemplarzy układu \mathcal{A} w stanie $|\psi\rangle$. Dla prostoty toku rozumowania omijamy ten aspekt w głównym tekście.

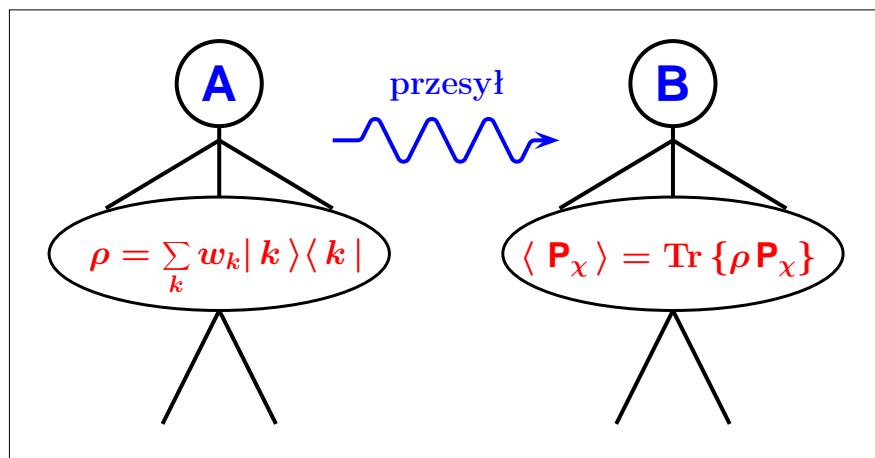
Z porównania powyższych relacji wynika, że stanowi czystemu $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_A$ odpowiada operator gęstości

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \mathbf{P}_\psi, \quad (48.44)$$

czyli projektor na tenże stan. Można też postąpić odwrotnie i powiedzieć, że stan czysty to taki stan, dla którego operator gęstości jest operatorem rzutowym (jak wyżej). Tak na przykład czyni Ballentine [2] w swoim podręczniku.

W drugim przypadku działalność Adama jest bardziej złożona. Zaczyna on "mieszać". Bierze on układ \mathcal{A} w stanach $|k\rangle$, $k = 1, 2, \dots$, a następnie "miesza" z prawdopodobieństwami w_k , przy oczywistym warunku normowania $\sum_k w_k = 1$. Powstaje tu pewna analogia⁵ do koncepcji zespołu statystycznego znanego z klasycznej fizyki statystycznej.

W rezultacie "mieszania" Adam przygotowuje układ fizyczny \mathcal{A} w stanie, któremu nie można przypisać jakiegoś konkretnego wektora $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_A$. Można natomiast przypisać operator gęstości $\rho = \sum_k w_k |k\rangle\langle k|$. Stan taki nazwiemy stanem mieszanym⁶. Zakładamy przy tym, że co najmniej dwie liczby w_k są różne od zera. Gdyby tylko jedna z nich (np. w_j dla pewnego j) byłaby różna od zera, to z warunku normowania wynikłoby $w_j = 1$. Zatem z prawdopodobieństwem 1 mamy stan $|k\rangle$ – stan czysty, jak w poprzednim wypadku.



Rys. 48.3: Adam wysyła układ \mathcal{A} w stanie mieszanym, a Barbara mierzy wartość oczekiwana projektora.

Barbara nadal mierzy to samo – wartość oczekiwana projektora \mathbf{P}_x . Zgodnie z for-

⁵Kluczowe jest tu słowo "pewna". Analogia taka jest niebezpieczna, bowiem może prowadzić do zupełnie fałszywych wniosków. Omówieniem tego problemu zajmiemy się nieco dalej. Dlatego też słowo "miesza" ujęliśmy w cudzysłowie.

⁶Ballentine [2] dla stanu czystego posługuje się angielskimi słowami "pure state". Natomiast dla stanu mieszanego (która to nazwa jest dobrze ugruntowana w literaturze polskiej) proponuje słowa "impure states" zamiast powszechnie używanego "mixed state". Ballentine argumentuje, że termin "mixed" budzi mylące skojarzenia z klasycznymi zespołami statystycznymi. O tej analogii już wspominaliśmy i wróćmy do jej dyskusji.

malną definicją (48.12), Otrzymuje ona

$$\langle \mathbf{P}_\chi \rangle = \text{Tr} \{ \rho \mathbf{P}_\chi \} = \text{Tr} \left\{ \sum_k w_k |k\rangle \langle k| \chi \rangle \langle \chi| \right\} = \sum_k w_k |\langle \chi | k \rangle|^2. \quad (48.45)$$

Rezultat pomiarów Barbary ma teraz dwa aspekty. Kwantowo-mechaniczny, opisany liczbą $|\langle \chi | k \rangle|^2$, która ma ten sam sens fizyczny co poprzednio. Nakłada się na to aspekt statystyczny. Każdy wynik kwantowy występuje z prawdopodobieństwem w_k , tym z którym Adam "namieszał".

Mamy więc do czynienia z dwoma, intuicyjnie różnymi sytuacjami doświadczalnym. Teraz, po ich jakościowym omówieniu, trzeba podać ścisłe metody rozróżniania stanów czystych i mieszanych. Operator gęstości musi spełniać trzy zasadnicze warunki (48.21). Może więc być reprezentowany przez dodatnio określona macierz hermitowską o śladzie równym jedności. Jak zatem stwierdzić, czy dana macierz (o powyższych własnościach) odpowiada stanowi czystemu, czy też mieszanemu?

48.3.2 Własności stanów czystych i mieszanych

Stanowi czystemu $|\psi\rangle$ wyprodukowanemu przez Adama przypisujemy (zgodnie z (48.44) operator gęstości $\rho_\psi = \mathbf{P}_\psi$. Operator ten ma oczywistą własność

$$\rho_\psi^2 = \mathbf{P}_\psi^2 = \mathbf{P}_\psi = \rho_\psi. \quad (48.46)$$

Pociąga to za sobą równie oczywisty wniosek

$$\text{Tr} \{ \rho_\psi^2 \} = \text{Tr} \{ \rho_\psi \} = 1. \quad (48.47)$$

co wynika z żądania normowania dowolnego operatora gęstości.

Natomiast dla stanu mieszanego mamy operator gęstości $\rho = \sum_k w_k |k\rangle \langle k|$, gdzie kilka liczb $w_k \neq 0$. Nietrudno obliczyć kwadrat tego operatora

$$\rho^2 = \sum_{k,n} w_k w_n |k\rangle \langle k| |n\rangle \langle n| = \sum_k w_k^2 |k\rangle \langle k|. \quad (48.48)$$

Wobec tego ślad to

$$\text{Tr} \{ \rho^2 \} = \sum_k w_k^2 < 1. \quad (48.49)$$

Aby uzasadnić ostatnią nierówność weźmy warunek normowania (48.32) i podnieśmy do kwadratu

$$1 = 1 \cdot 1 = \sum_k w_k \sum_n w_n = \sum_k w_k^2 + \sum_{n \neq k} w_k w_n, \quad (48.50)$$

Ponieważ kilka liczb w_k jest różnych od zera, więc ostatnia suma jest dodatnia. Tym samym pierwsza suma jest mniejsza od jedności i nierówność w (48.49) jest dowiedziona.

Wniosek : Mamy poszukiwane kryterium rozpoznawania stanów czystych i mieszanych. Dowolny operator gęstości spełnia nierówność

$$\mathrm{Tr} \{ \rho^2 \} \leq 1. \quad (48.51)$$

Jeśli zachodzi równość to operator ρ dotyczy stanu czystego. W tym przypadku można znaleźć stan $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_A$, taki, że $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$. Innymi słowy, stan jest mieszany wtedy i tylko wtedy gdy $\mathrm{Tr} \{ \rho^2 \} < 1$.

Warto zwrócić uwagę, że często jest popełniany następujący błąd. Otóż stan

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\varphi_k\rangle, \quad \sum_k |c_k|^2 = 1, \quad (48.52)$$

będący unormowaną superpozycją wektorów ortonormalnych (niekoniecznie bazy) jest **stanem czystym**⁷. Aby się o tym przekonać, nie poprzestaniemy na argumencie (48.46), lecz wykonamy bezpośrednie rachunki. Korzystając z przepisu (48.44) tworzymy operator gęstości

$$\rho = \left(\sum_k c_k |\varphi_k\rangle \right) \left(\sum_m c_m^* \langle \varphi_m | \right) = \sum_{k,m} c_k c_m^* |\varphi_k\rangle \langle \varphi_m|. \quad (48.53)$$

Obliczamy jego kwadrat

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \sum_{k,m} \sum_{n,p} c_k c_m^* c_n c_p^* |\varphi_k\rangle \langle \varphi_m| \langle \varphi_n| \langle \varphi_p| \\ &= \sum_{k,m} \sum_p c_k |c_m|^2 c_p^* |\varphi_k\rangle \langle \varphi_p| \\ &= \sum_m |c_m|^2 \sum_{k,p} c_k c_p^* |\varphi_k\rangle \langle \varphi_p| = 1 \cdot \rho \end{aligned} \quad (48.54)$$

Wobec tego ponownie mamy $\mathrm{Tr} \{ \rho^2 \} = \mathrm{Tr} \{ \rho \} = 1$, zaś na mocy kryterium (48.51) stwierdzamy, że jest to stan czysty, mimo tego że jest superpozycją.

48.3.3 Wartości oczekiwane obserwabli

Aby jeszcze lepiej zobaczyć różnice pomiędzy stanami czystymi i mieszającymi rozważymy pomiar obserwabli A na układzie fizycznym przygotowanym do pomiaru najpierw w stanie czystym, a potem w mieszanym.

Stan czysty

Założymy, że chcemy zmierzyć wartość oczekiwanej obserwabli A w pewnym układzie fizycznym, który został przygotowany w stanie czystym $|\psi\rangle$ (oczywiście właściwie unor-

⁷Wspomniany błąd polega na tym, że niektórzy początkujący mylą go ze stanem mieszanym.

mowanym). Stan $|\psi\rangle$ można rozwinąć w bazie stanów własnych obserwabli A

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |u_n\rangle, \quad \text{gdzie} \quad \sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (48.55)$$

Oczywiście stany $|u_n\rangle$ spełniają zagadnienie własne $A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$, gdzie a_n są wartościami własnymi (dla prostoty badamy przypadek bez degeneracji). Wektory własne spełniają dobrze znane relacje ortogonalności i zupełności

$$\langle u_m | u_m \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| = \hat{\mathbf{1}}. \quad (48.56)$$

Bez trudu, w standardowy sposób, obliczamy wartość oczekiwana

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{m,n} C_m^* C_n \langle u_m | A | u_n \rangle \\ &= \sum_{m,n} C_m^* C_n a_n \langle u_m | u_n \rangle = \sum_n |C_n|^2 a_n, \end{aligned} \quad (48.57)$$

co wynika z ortogonalności bazy $\{|u_n\rangle\}$. Wielkości $P_n = |C_n|^2$ są prawdopodobieństwami tego, że pomiar obserwabli A da wartość własną a_n , gdy układ fizyczny został przygotowany w stanie $|\psi\rangle$. Jest to cecha mechaniki kwantowej całkowicie nieobecna w fizyce klasycznej.

Stan mieszany

Rozważymy teraz inną sytuację. Badany układ fizyczny jest przygotowany w stanie mieszonym. Odpowiedni operator gęstości można zapisać w bazie stanów własnych

$$\rho = \sum_k w_k |k\rangle \langle k|. \quad (48.58)$$

Zakładamy ponadto, że co najmniej kilka liczb w_k jest różnych od zera (mamy stan mieszany, a nie czysty). Pamiętamy, że w_k to prawdopodobieństwa pojawienia się stanów $|k\rangle$. Oczywiście baza $\{|k\rangle\}$ jest różna od bazy $\{|u_n\rangle\}$ – wektorów własnych obserwabli A . Wartość oczekiwana obserwabli A jest więc dana jako

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ \rho \hat{A} \} = \sum_k w_k \langle k | \hat{A} | k \rangle. \quad (48.59)$$

Aby dokładnie zobaczyć różnicę pomiędzy stanami czystymi i mieszonymi zauważmy, że stany $|k\rangle$ można wyrazić w bazie $\{|u_n\rangle\}$ w następujący sposób

$$|k\rangle = \sum_n c_n^{(k)} |u_n\rangle, \quad \text{with} \quad \sum_n |c_n^{(k)}|^2 = 1, \quad (48.60)$$

gdzie ostatni warunek zapewnia normowanie. Wobec tego, obliczamy wartość oczekiwana obserwabli A

$$\langle A \rangle = \sum_k w_k \sum_{m,n} (c_m^{(k)})^* c_n^{(k)} \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle = \sum_k w_k \sum_n |c_n^{(k)}|^2 a_n. \quad (48.61)$$

W otrzymanym wyrażeniu (które warto zestawić z (48.57)) łatwo wyróżniemy dwa aspekty o charakterze statystycznym (lub też, jak kto woli, probabilistycznym).

- Pierwszy jest czysto kwantowo mechaniczny. Wynika to z obecności liczb $P_n^{(k)} = |c_n^{(k)}|^2$, prawdopodobieństw (przy pomiarze obserwabli A) otrzymania wartości właściwych a_n , gdy układ jest przygotowany w stanie $|k\rangle$.
- Drugi aspekt jest związany z naszą niewiedzą dotyczącą stanu mieszanego. Znamy jedynie prawdopodobieństwa w_k z jakimi stany (czyste) $|k\rangle$ pojawiają się w mieszaninie. Odzwierciedla to suma względem k z wagami statystycznymi w_k .

Na zakończenie zauważmy, że ogólny rezultat (48.61) redukuje się do (48.57) dla stanów czystych. Gdy ρ reprezentuje stan czysty wówczas tylko jedna wartość własna $w_j = 1$, zaś wszystkie pozostałe $w_{k \neq j} = 0$. W tym przypadku suma względem k po prawej stronie (48.61) staje się trywialna. Otrzymujemy wtedy

$$\langle A \rangle = \sum_n |c_n^{(j)}|^2 a_n, \quad (48.62)$$

indeks j staje się "nadmiarowy" i odtwarza się nam relacja (48.57), tak jak być powinno.

48.4 Równanie ruchu

W elementarnej mechanice kwantowej jedynym postulatem dynamicznym jest równanie Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle. \quad (48.63)$$

Jego rozwiązanie (przy zadanym warunku początkowym $|\psi_0\rangle = |\psi(t_0)\rangle$) pozwala znaleźć stan $|\psi\rangle$ w funkcji czasu⁸. Podobnie postąpimy w przypadku operatora gęstości. Nie będziemy tu wchodzić w szczegóły i posłużymy się stanem czystym, który spełnia równanie Schrödingera (48.63), a także równanie sprzężone

$$-i\hbar \frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} = \langle \psi(t) | H, \quad (48.64)$$

gdzie oczywiście $H = H^\dagger$. W tym przypadku $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$. W wyniku różniczkowania i po zastosowaniu powyższych równań dostajemy

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= i\hbar \left(\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \right) \langle \psi(t) | + i\hbar |\psi(t)\rangle \left(\frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} \right) \\ &= (H |\psi(t)\rangle) \langle \psi(t) | - |\psi(t)\rangle (\langle \psi(t) | H) \\ &= H \rho(t) - \rho(t) H = [H, \rho(t)]. \end{aligned} \quad (48.65)$$

⁸Najczęściej pracujemy w reprezentacji położeniowej i szukamy funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$.

Równanie to uogólniamy, formułując następujący wniosek

Wniosek : Dowolny operator gęstości dla układu fizycznego opisanego hamiltonianem H spełnia równanie ruchu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)], \quad (48.66)$$

zwane równaniem von Neumanna. Oczywiście konieczna jest znajomość $\rho(t_0)$ – danego w chwili początkowej.

* * * * *

Rozdział 49

Zasada nieoznaczoności energia–czas

49.1 Co nas interesuje?

Zasada nieoznaczoności energia–czas została wprowadzona w końcowej części rozdziału 6. Przedstawiona tam dyskusja pozostawia wiele do życzenia. Jest ona mało elegancka i ma charakter *ad hoc*. Interesujące jest więc zupełnie inne postawienie tego problemu. Postaramy się przedstawić całkiem inne podejście prowadzące do praktycznie analogicznych konkluzji¹. Najpierw sprecyzujemy problem. Potem dokonamy jego ścisłej analizy, a w końcu dokonamy oszacowań prowadzących do rezultatu praktycznie tożsamego z zasadą nieoznaczoności energii–czas (6.42).

Założymy, że pewien (całkiem dowolny) układ fizyczny został przygotowany w stanie $|\psi_0\rangle$ w chwili początkowej $t = 0$. Układ ten ewoluje w czasie zgodnie z równaniem Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle, \quad (49.1)$$

gdzie H jest odpowiednim hamiltonianem. Zakładamy, że stan $|\psi_0\rangle$ nie jest stanem stacjonarnym (stanem własnym hamiltonianu)². Nietrywialna ewolucja stanu początkowego $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle$ pozwala zbudować wielkość

$$p(t) = \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right|^2, \quad (49.2)$$

która jest prawdopodobieństwem przejścia, tzn. prawdopodobieństwem tego, że układ przygotowany w stanie $|\psi_0\rangle$ w chwili początkowej, przejdzie do stanu $|\psi(t)\rangle$ w chwili późniejszej. Oczywiście $p(0) = 1$, bowiem stan $|\psi_0\rangle$ jest z założenia unormowany. Wraz z upływem czasu spodziewamy się, że ewoluujący stan $|\psi(t)\rangle$ będzie coraz bardziej różnić się od stanu początkowego. Prawdopodobieństwo $p(t)$ powinno więc maleć – przynajmniej na początku.

¹Rozdział ten jest szerokim i pełnym omówieniem artykułu: Lev Vaidman, *Minimum time for the evolution to an orthogonal state*, Am. J. Phys. **60**(2), 182, (1992).

²Patrz rozdz. 5. Równanie (5.29) wskazuje, że ewoluujący stan własny różni się od początkowego jedynie o nieistotny fizycznie czynnik fazowy. Możemy powiedzieć, że ewolucja stanu własnego jest w gruncie rzeczy nieinteresująca.

Sensowne więc wydaje się postawienie następującego pytania: jaki jest minimalny czas T potrzebny na to, aby było $p(T) = 0$. Innymi słowy, jaki jest czas T , w którym ewoluujący stan $|\psi(T)\rangle$ stanie się ortogonalny do stanu początkowego $|\psi_0\rangle$. Oczywiście fakt, że funkcja $p(t)$ jest malejąca implikuje, że pochodna $D(t) = dp(t)/dt$ musi być ujemna. Oczywiście gdy $p(T) = 0$ (osiąga minimum) to pochodna $D(T) = 0$. Jaki jest jednak czas, aby osiągnięcie $p(T)$ trwało możliwie jak najkrócej. Najpierw skonstruujemy $D(t)$, a potem poszukamy oszacowań minimalizujących czas T . Zanim jednak do tego przejdziemy, wykażemy pewne twierdzenie pomocnicze, pozyteczne w naszych rozważaniach.

49.2 Twierdzenie pomocnicze

Niech \mathcal{H} będzie przestrzenią Hilberta – przestrzenią stanów dla pewnego układu fizycznego. Niech unormowany wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ opisuje pewien stan rozważanego układu, zaś $A = A^\dagger$ niech będzie obserwabłą odpowiadającą jakieś wielkości fizycznej charakteryzującej badany układ fizyczny. Wartość oczekiwana i dyspersja obserwabli A dane są formułami

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad \sigma(A) = \sqrt{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle A \rangle^2}. \quad (49.3)$$

Przy tych założeniach zachodzi następujące twierdzenie.

Twierdzenie 49.1 *Efekt działania obserwabli A na stan $|\psi\rangle$ można przedstawić następująco*

$$A|\psi\rangle = \langle A \rangle |\psi\rangle + \sigma(A) |\psi_\perp\rangle, \quad (49.4)$$

gdzie $|\psi_\perp\rangle$ jest wektorem ortogonalnym do $|\psi\rangle$ (tzn. $\langle \psi_\perp | \psi \rangle = 0$).

Dowód. Zawsze można dokonać rozkładu wektora $|\psi'\rangle = A|\psi\rangle$ na część wzdłuż pierwotnego wektora $|\psi\rangle$ i na część skierowaną wzdłuż wektora prostopadłego

$$A|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\psi_\perp\rangle, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}. \quad (49.5)$$

Obliczając wartość oczekiwana obserwabli A , mnożymy (49.5) z lewej przez bra $\langle \psi |$ i dostajemy

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \alpha \langle \psi | \psi \rangle + \beta \langle \psi | \psi_\perp \rangle = \alpha, \quad (49.6)$$

co wynika z ortogonalności $|\psi\rangle$ i $|\psi_\perp\rangle$ i z normalizacji $|\psi\rangle$. Wobec tego zamiast (49.5) możemy napisać

$$A|\psi\rangle = \langle A \rangle |\psi\rangle + \beta |\psi_\perp\rangle. \quad (49.7)$$

Oczywiście z powyższego wynika, że

$$\langle \psi | A^\dagger = \langle A \rangle \langle \psi | + \beta^* \langle \psi_\perp |, \quad (49.8)$$

bowiem $\langle A \rangle \in \mathbb{R}$. Mnożąc stronami powyższe relacje, dostajemy

$$\langle \psi | A^\dagger A | \psi \rangle = [\langle A \rangle \langle \psi | + \beta^* \langle \psi_\perp |] [\langle A \rangle | \psi \rangle + \beta | \psi_\perp \rangle] \quad (49.9)$$

Operator A jest hermitowski, więc po lewej mamy $\langle \psi | A^2 | \psi \rangle = \langle A^2 \rangle$. Wykonanie działań prowadzi do

$$\begin{aligned} \langle A^2 \rangle &= \langle A \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle + \langle A \rangle \beta \langle \psi | \psi_\perp \rangle + \langle A \rangle \beta^* \langle \psi_\perp | \psi \rangle + |\beta|^2 \langle \psi_\perp | \psi_\perp \rangle \\ &= \langle A \rangle^2 + |\beta|^2, \end{aligned} \quad (49.10)$$

co wynika z relacji ortogonalności. Rezultat jest oczywisty: $|\beta|^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \sigma^2(A)$. Dyspersja $\sigma^2(A)$ jest rzeczywista. Nic nie stoi na przeszkodzie przyjąć $\beta = \sigma(A)$. Fakt ten na mocy relacji (49.5) kończy dowód twierdzenia. ■

49.3 Obliczenia pochodnej $D(t)$

Zgodnie z wstępnią dyskusją naszym celem jest przedyskutowanie pochodnej prawdopodobieństwa $p(t) = |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|^2$. Przystępujemy więc do konkretnych obliczeń. Zgodnie z regułami różniczkowania dostajemy

$$\begin{aligned} D(t) &= \frac{\partial}{\partial t} |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi(t) \rangle \\ &= \frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \frac{\partial | \psi(t) \rangle}{\partial t} \\ &= 2\text{Re} \left\{ \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (49.11)$$

Trzeba wyeliminować pochodną czasową. W tym celu posłużymy się równaniem Schrödingera (49.1), z którego wynika

$$\frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} H | \psi(t) \rangle \quad (49.12)$$

Teraz do wielkości po prawej stosujemy twierdzenie pomocnicze (49.4), co prowadzi do relacji

$$\frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} [\langle E \rangle_t | \psi(t) \rangle + \sigma_t(E) | \psi_\perp(t) \rangle]. \quad (49.13)$$

Potrzebny tu jest komentarz. Mówimy o stanie $|\psi(t)\rangle$ jawnie zależnym od czasu. Wobec tego wartość oczekiwana, a także dyspersja hamiltonianu (energii, stąd symbol E) są zależne od czasu. Dlatego też umieściliśmy indeksy t przy omawianych wielkościach. Oczywiście (w myśl dyskusji twierdzenia pomocniczego) stany $|\psi(t)\rangle$ oraz $|\psi_\perp(t)\rangle$ są ortogonalne, więc ich iloczyn skalarny $\langle \psi(t) | \psi_\perp(t) \rangle = 0$. Zastąpmy więc pochodną w (49.11) wyrażeniem (49.13). W ten sposób mamy

$$D(t) = 2\text{Re} \left\{ \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \left(-\frac{i}{\hbar} \langle E \rangle_t | \psi(t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \sigma_t(E) | \psi_\perp(t) \rangle \right) \right\}. \quad (49.14)$$

Po prawej stronie mamy dwa składniki. Pierwszy z nich zawiera kwadrat modułu iloczynu skalarnego i rzeczywistą wartość oczekiwana, jest więc czysto urojony – nie daje wkładu. Wobec tego mamy

$$D(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right|^2 = -2 \frac{\sigma_t(E)}{\hbar} \operatorname{Re} \{ i \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \}. \quad (49.15)$$

Otrzymany wynik jest ścisły. Nie dokonaliśmy żadnych przybliżeń ani oszacowań. Interesuje nas jednak maksymalna wielkość bezwzględnej wartości badanej pochodnej. Nasze dalsze kroki muszą więc polegać na oszacowaniach i odpowiedniej dyskusji.

49.4 Oszacowania

Prawdopodobieństwo $p(t) = \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right|^2$ może oscylować. Zatem pochodna $D(t)$ może mieć różne znaki w różnych chwilach czasu – liczba $\operatorname{Re} \{ i \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \}$ występująca w (49.15) może także być różnych znaków. Skupiamy jednak uwagę na $D(t)$ ujemnej – prawdopodobieństwie malejącym. Oczywiście największe tempo spadku mamy wówczas, gdy $D(t)$ ma maksymalną wartość bezwzględną. Jest tak wówczas gdy $\operatorname{Re} \{ i \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \}$ jest liczbą dodatnią i możliwie jak największą. Jej wartość jest oszacowana przez

$$\operatorname{Re} \{ i \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \} \leq \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right| \cdot \left| \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \right|. \quad (49.16)$$

W tym miejscu niezbędna jest pewna doza uwagi. Zastępując w (49.15) człon $\operatorname{Re} \{ \dots \}$ czymś większym zmniejszamy ujemną prawą stronę (mówiąc kolokwialnie "sprawiamy, że jest bardziej ujemna"). Tym samym, pochodna po lewej stronie jest większa ("mniej ujemna"). Wobec tego piszemy

$$\frac{\partial}{\partial t} \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right|^2 \geq -2 \frac{\sigma_t(E)}{\hbar} \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right| \cdot \left| \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \right|. \quad (49.17)$$

Chcemy aby prawa strona powyższej nierówności była (co do modulo) jak największa, a więc musimy określić jaka jest maksymalna wartość czynnika $\left| \langle \psi_0 | \psi_{\perp}(t) \rangle \right|$.

W tym celu zrzutujemy wektor początkowy na kierunki wyznaczone przez $|\psi(t)\rangle$ oraz $|\psi_{\perp}(t)\rangle$. Musimy jednak pamiętać, że stan początkowy może też mieć składowe w podprzestrzeni ortogonalnej do obu rozważanych wektorów. A zatem

$$|\psi_0\rangle = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\psi_0\rangle + |\psi_{\perp}(t)\rangle\langle\psi_{\perp}(t)|\psi_0\rangle + \alpha|\psi_{\perp\perp}(t)\rangle, \quad (49.18)$$

gdzie wektor $\psi_{\perp\perp}(t)$ jest ortogonalny do dwóch pozostałych, tzn.

$$\langle\psi(t)|\psi_{\perp\perp}(t)\rangle = 0 = \langle\psi_{\perp}(t)|\psi_{\perp\perp}(t)\rangle. \quad (49.19)$$

Wektor $|\psi_0\rangle$ jest unormowany. Z ortogonalności wektorów $|\psi(t)\rangle$, $|\psi_{\perp}(t)\rangle$ oraz $|\psi_{\perp\perp}(t)\rangle$ i z rozkładu (49.18) wynika, że

$$1 = \left| \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi(t) | \psi_0 \rangle \right|^2 + \left| \langle \psi_{\perp}(t) | \psi_0 \rangle \right|^2 + |\alpha|^2. \quad (49.20)$$

Stąd zaś otrzymujemy

$$|\langle \psi_{\perp}(t) | \psi_0 \rangle|^2 = 1 - |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|^2 - |\alpha|^2, \quad (49.21)$$

co jest maksymalne dla $|\alpha|^2 = 0$, czyli dla $\alpha = 0$. W takim przypadku, z powyższej relacji wynika, że zamiast (49.17) otrzymujemy

$$\frac{\partial}{\partial t} |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|^2 \geq -2 \frac{\sigma_t(E)}{\hbar} |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle| \cdot \sqrt{1 - |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|^2}, \quad (49.22)$$

gdzie występuje tylko $|\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|$, określające interesujące nas prawdopodobieństwo.

49.5 Dyskusja

Uzyskana nierówność (49.22) ma dość istotne znaczenie teoretyczne. Pozwala, na przykład, badać pewne aspekty geometrii przestrzeni stanów. Tutaj jednak skoncentrujemy się na szczególnym zastosowaniu. Szukamy minimalnego czasu T , w którym stan początkowy przechodzi w stan ortogonalny.

W tym celu wprowadzamy oznaczenie

$$|\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle| = \cos \phi(t), \quad (49.23)$$

lub inaczej $\phi(t) = \arccos |\langle \psi(t) | \psi_0 \rangle|$, przy czym $\phi(t) \in (0, \pi/2)$. Zauważmy, że kąt $\phi(t)$ jest funkcją rosnącą (prawdopodobieństwo $p(t) = \cos^2 \phi(t)$ maleje), a jej wartość początkowa to $\phi(0) = 0$. Zastosowanie (49.23) pozwala zapisać nierówność (49.22) w postaci

$$\frac{\partial}{\partial t} \cos^2 \phi(t) \geq -2 \frac{\sigma_t(E)}{\hbar} \cos \phi(t) \sqrt{1 - \cos^2 \phi(t)}. \quad (49.24)$$

Wykonując różniczkowanie po lewej, otrzymujemy

$$-2 \cos \phi(t) \sin \phi(t) \frac{d\phi(t)}{dt} \geq -2 \frac{\sigma_t(E)}{\hbar} \cos \phi(t) \sin \phi(t). \quad (49.25)$$

Po zmianie znaku i po skróceniu

$$\frac{d\phi(t)}{dt} \leq \frac{\sigma_t(E)}{\hbar}. \quad (49.26)$$

Sciałkowanie względem czasu może być trudne, jeśli dyspersja $\sigma_t(E)$ silnie zależy od czasu. Ponieważ jednak chodzi nam o oszacowanie, więc możemy zastąpić $\sigma_t(E)$ wielkością $\sigma_{\max}(E)$, maksymalną wartością dyspersji w przedziale czasu $(0, t)$. Elementarne całkowanie pozwala napisać

$$\phi(t) \leq \frac{\sigma_{\max}(E)}{\hbar} \cdot t \quad (49.27)$$

bowiem w chwili początkowej $\phi(0) = 0$.

Interesuje nas czas T w którym $\phi(T) = \pi/2$ – stany $|\psi_0\rangle$ i $|\psi(T)\rangle$ stają się ortogonalne. Zatem

$$\frac{\pi}{2} \leq \frac{\sigma_{\max}(E)}{\hbar} \cdot T \quad (49.28)$$

Stąd oczywiście wynika, że

$$\sigma_{\max}(E) \cdot T \geq \frac{\pi}{2}\hbar = \frac{\hbar}{4} \quad (49.29)$$

co stanowi poszukiwaną zasadę nieoznaczoności energia–czas.

Warto zestawić uzyskany wynik z relacjami (6.42) i (6.43), które są postaci

$$\tau_A \cdot \sigma(E) \geq \frac{1}{2}\hbar, \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (49.30)$$

W pierwszej z nich występuje dość enigmatyczny czas τ_A charakterystyczny dla (również enigmatycznego) tempa zmian obserwabli A . Druga z relacji zawiera czysto intuicyjne "rozmycia". Z drugiej strony relacja (49.29) zawiera dobrze zrozumiałe i dobrze określone wielkości. Dlatego można ją uznać z relacją nieoznaczoności energia–czas, również dobrą do różnych oszacowań jak dwie pozostałe.

* * * * *

Część IV

ZADANIA

Rozdział 50

Zadania

50.1 Operatory i ich własności

Zadanie 1.1. (Elementarne własności operatorów, nr. 1)

Niech \hat{A} oraz \hat{B} będą operatorami. Sprowadzić do prostszej postaci wyrażenie:

$$\hat{B}^2 + (\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) - \hat{A}^2.$$

Zadanie 1.2. (Elementarne własności operatorów, nr. 2)

Wykazać, że o ile istnieją operatory odwrotne do operatorów \hat{A} i \hat{B} to spełniona jest relacja $(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}$.

Zadanie 1.3. (Elementarne własności operatorów, nr. 3)

Wykazać, że:

- A.) Wartości własne operatora hermitowskiego są rzeczywiste.
- B.) Wektory własne $|f_1\rangle$ i $|f_2\rangle$ odpowiadające dwóm różnym wartościom własnym są ortogonalne.

Zadanie 1.4. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 4)

Zbadać hermitowskość następujących operatorów:

- a.) $\hat{A} + \hat{A}^\dagger$,
- b.) $\hat{A}\hat{A}^\dagger$,
- c.) $\hat{A} - \hat{A}^\dagger$,
- d.) $i(\hat{A} - \hat{A}^\dagger)$,

gdzie \hat{A} jest dowolnym operatorem liniowym.

Zadanie 1.5. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 5)

Zbadać hermitowskość następujących operatorów:

- a.) $\hat{H} + \hat{K}^\dagger$,
- b.) $\hat{H}\hat{K}^\dagger$,
- c.) $\hat{H}\hat{K}\hat{H}$,
- d.) \hat{H}^n ,
- e.) $[\hat{H}, \hat{K}]_+$,
- f.) $[\hat{H}, \hat{K}]$,
- g.) $i[\hat{H}, \hat{K}]$,

gdzie \hat{H} i \hat{K} są dowolnymi operatorami hermitowskimi, zaś $[\cdot, \cdot]$ oraz $[\cdot, \cdot]_+$ oznaczają odpowiednio komutator i antykomutator dwóch operatorów.

Zadanie 1.6. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 6)

Niech \hat{H} będzie operatorem hermitowskim, dla którego istnieją operatory odwrotne \hat{H}^{-1} oraz $(\hat{H}^\dagger)^{-1}$. Udowodnić, że

$$\text{a.) } (\hat{H}^\dagger)^{-1} = (\hat{H}^{-1})^\dagger, \quad \text{b.) } (\hat{H}^\dagger)^{-1} = \hat{H}^{-1}.$$

Zadanie 1.7. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 7)

Rozważamy przestrzeń $L^2(a, b)$ funkcji całkowalnych w kwadracie na odcinku (a, b) (ściślej, podprzestrzeń funkcji falowych – znikających na brzegach przedziału). W przestrzeni tej mamy iloczyn skalarny

$$\langle f, g \rangle = \int_a^b dx f^*(x) g(x).$$

Udowodnić, że operator \hat{A}_F działający na tej przestrzeni i polegający na mnożeniu $f \in L^2(a, b)$ przez funkcję $F(x)$

$$(\hat{A}_F f)(x) = F(x) f(x)$$

jest hermitowski, tj. $\hat{A}_F = \hat{A}_F^\dagger$.

Zadanie 1.8. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 8)

Udowodnić, że operator $-i \frac{d}{dx}$ na przestrzeni $L^2(a, b)$ jest operatorem hermitowskim. Podać pełny dowód (tzn. nie korzystać z żadnych stwierdzeń pomocniczych).

Zadanie 1.9. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 9)

Jakie warunki muszą spełniać operatory hermitowskie \hat{K} i \hat{H} , na to, aby operator $\hat{A} = \hat{H} + i\hat{K}$ był operatorem:

- a.) normalnym,
- b.) unitarnym,
- c.) spełniającym relację: $[\hat{A}^\dagger, \hat{A}] = 2\hat{C}$.

gdzie \hat{C} jest pewnym ustalonym (znanym) operatorem.

Zadanie 1.10. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 10)

Jaki warunek (warunki) musi spełniać operator hermitowski na to, aby jednocześnie był unitarny. Omówić uzyskane wyniki.

Zadanie 1.11. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 11)

Niech \hat{A} – hermitowski. Zbadać unitarność operatora $\hat{B} = \exp(i\alpha\hat{A})$, gdzie $\alpha \in \mathbb{C}$.

Zadanie 1.12. (Hermitowskość i unitarność operatorów, nr. 12)

Zbadać unitarność następujących operatorów

a.) $(1 + i\hat{H})(1 - \hat{H})^{-1}$,

b.) $(1 + i\hat{H})^2(1 - \hat{H}^2)^{-1}$,

c.) $\hat{A}^\dagger \hat{A}^{-1}$.

Zadanie 1.13. (Elementarne własności komutatorów, nr. 13)

Udowodnić następujące relacje komutacyjne:

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

b.) $[\hat{A}, a] = 0$,

c.) $[(a\hat{A} \pm b\hat{B}), \hat{D}] = a[\hat{A}, \hat{D}] \pm b[\hat{B}, \hat{D}]$,

d.) $[\hat{A}\hat{B}, \hat{D}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{D}] + [\hat{A}, \hat{D}]\hat{B}$,

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

f.) $[\hat{A}^2, \hat{B}] = \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A}$.

gdzie a i b są dowolnymi liczbami zespolonymi.

Zadanie 1.14. (Elementarne własności komutatorów, nr. 14)

Następujące komutatory sprowadzić do prostszej postaci:

a.) $[(\hat{A} - \hat{B}), (\hat{A} + \hat{B})]$,

b.) $[(\hat{A} - \alpha), (\hat{B} + \beta)] \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{C})$,

c.) $[(\hat{A} - \hat{B}), (\hat{A} + \hat{B})]_+$,

gdzie $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ jest tak zwanym antykomutatorem dwóch operatorów.

Zadanie 1.15. (Elementarne własności komutatorów, nr. 15)

Obliczyć sumę komutatorów:

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

Zadanie 1.16. (Elementarne własności komutatorów, nr. 16)

Udowodnić tożsamości operatorowe:

$$\begin{aligned} \text{a.) } & [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] = [\hat{C}, [\hat{B}, \hat{A}]] \\ \text{b.) } & [[\hat{A}, \hat{B}], \hat{C}] = [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{C}, \hat{B}\hat{A}]. \end{aligned}$$

Zadanie 1.17. (Elementarne własności komutatorów, nr. 17)

Niech operator \hat{A} spełnia relację: $[\hat{A}, \hat{A}^\dagger] = 1$. Obliczyć komutator: $[\hat{A}^2, \hat{A}^\dagger]$.

Zadanie 1.18. (Elementarne własności komutatorów, nr. 18)

Zbadać przemienność operatorów \hat{A} oraz \hat{B} spełniających kolejno warunki:

$$\text{a.) } [\hat{A}, \hat{B}]_+ = 2\hat{A}\hat{B}; \quad \text{b.) } \hat{A} = \hat{B}\hat{A}\hat{B}^{-1},$$

gdzie $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ jest antykomutatorem.

Zadanie 1.19. (Elementarne własności komutatorów, nr. 19)

Niech operator \hat{A} będzie przemienny z operatorami \hat{B} oraz \hat{C} . Obliczyć komutatory:

$$\text{a.) } [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]], \quad \text{b.) } [\hat{B}^2 + \hat{C}^2, \hat{A}].$$

Zadanie 1.20. (Przemienność operatorów, nr. 20)

Jakie warunki muszą spełniać operatory \hat{A} oraz \hat{B} na to, aby były przemienne z operatorem: $\hat{C} = \alpha\hat{A} + \beta\hat{B}$, gdzie $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$.

Zadanie 1.21. (Przemienność operatorów, nr. 21)

Niech \hat{K} , \hat{H} będą operatorami hermitowskimi, spełniającymi relację komutacyjną: $[\hat{H}, \hat{K}] = \frac{1}{2}i$. Określmy nowy operator $\hat{A} = \hat{H} + i\hat{K}$. Obliczyć komutatory:

$$\begin{array}{lll} \text{a.) } & [\hat{A}, \hat{A}^\dagger], & \text{b.) } [\hat{A}, \hat{H}], & \text{c.) } [\hat{A}, \hat{K}], \\ \text{d.) } & [(\hat{A} + \hat{A}^\dagger), \hat{K}], & \text{e.) } [\hat{K}, \hat{A}\hat{A}^\dagger], & \text{f.) } [\hat{A}, \hat{A}\hat{A}^\dagger]. \end{array}$$

Zadanie 1.22. (Przemienność operatorów, nr. 22)

Niech $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. W punkcie a) zakładamy istnienie \hat{B}^{-1} odwrotnego do \hat{B} . Pokazać, że

$$\text{a.) } [\hat{A}, \hat{B}^{-1}] = 0, \quad \text{b.) } [\hat{A}, \hat{B}^n] = 0.$$

Zadanie 1.23. (Pozyteczne relacje komutatorowe, nr. 23)

\hat{A} oraz \hat{B} są pewnymi operatorami. Udowodnić następujące stwierdzenie:

$$\left\{ [\hat{A}, \hat{B}] = \gamma, \quad \gamma \in \mathbb{C} \right\} \implies \left\{ [\hat{A}^n, \hat{B}] = n\gamma\hat{A}^{n-1} \right\}.$$

Zadanie 1.24. (Pozyteczne relacje komutatorowe, nr. 24)

Pokazać, że zachodzi następująca relacja komutacyjna:

$$[\hat{A}^n, \hat{B}] = \sum_{k=1}^n \hat{A}^{n-k} [\hat{A}, \hat{B}] \hat{A}^{k-1}.$$

Zadanie 1.25. (Pozyteczne relacje komutatorowe, nr. 25)

Niech $W(x) = \sum_{k=0}^n a_k x^k$ oznacza wielomian n-tego stopnia. Wykazać następujące stwierdzenie:

$$\left\{ [\hat{A}, \hat{B}] = \gamma, \quad \gamma \in \mathbb{C} \right\} \implies \left\{ [W(\hat{A}), \hat{B}] = \gamma \frac{dW(\hat{A})}{d\hat{A}} \right\}.$$

Ostatnia pochodna powstaje przez zróżniczkowanie wielomianu $W(x)$ po zmiennej x , a następnie podstawienie \hat{A} zamiast x .

Zadanie 1.26. (Pozyteczne relacje komutatorowe, nr. 26)

Niech funkcja $F(z)$ ma rozwinięcie w szereg $F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$, (szereg Taylora, gdzie a_n są liczbami zespolonymi).

Niech \hat{A} oraz \hat{B} będą dwoma operatorami, których komutator $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]$ ma własność

$$[\hat{A}, \hat{C}] = 0 = [\hat{B}, \hat{C}].$$

Udowodnić, że:

$$[\hat{A}, F(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] \frac{dF(\hat{B})}{d\hat{B}}.$$

gdzie $dF(z)/dz = F'(z)$ jest pochodną funkcji $F(z)$.

Zadanie 1.27. (Operatory położenia i pędu, nr. 27)

Znaleźć operator sprzężony do operatora $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$ (działającego w przestrzeni funkcji falowych – funkcji całkowalnych w kwadracie z odpowiednimi warunkami brzegowymi).

Zadanie 1.28. (Operatory położenia i pędu, nr. 28)

Zbadać przemienność następujących operatorów: $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \frac{d}{dx}$.

Zadanie 1.29. (Operatory położenia i pędu, nr. 29)

Podnieść do kwadratu operator $\hat{A} = \frac{d}{dx} + x$.

Zadanie 1.30. (Operatory położenia i pędu, nr. 30)

Obliczyć trzecią potęgę operatora $\hat{A} = \frac{d}{dx} + \frac{1}{x}$.

Zadanie 1.31. (Operatory położenia i pędu, nr. 31)

Obliczyć komutator $[(\hat{Q} + \hat{D}), (\hat{Q} - \hat{D})]$, gdzie $\hat{Q} = x$ oraz $\hat{D} = \frac{d}{dx}$.

Zadanie 1.32. (Operatory położenia i pędu, nr. 32)

Obliczyć komutator operatorów $\hat{A} = e^{ix}$ oraz $\hat{B} = e^{-ix} \frac{d}{dx}$.

Zadanie 1.33. (Operatory położenia i pędu, nr. 33)

Porównać operatory: $\hat{A}^2 = \left(x \frac{d}{dx}\right)^2$, oraz $\hat{B}^2 = \left(\frac{d}{dx} x\right)^2$.

Zadanie 1.34. (Funkcje operatorowe, nr. 35)

Zakładamy, że istnieje operator \hat{A}^{-1} odwrotny do danego. Udowodnić przez indukcję, że: $(\hat{A}^n)^{-1} = (\hat{A}^{-1})^n$.

Zadanie 1.35. (Funkcje operatorowe, nr. 36)

Wykazać relację $\hat{A} \hat{B}^n \hat{A}^{-1} = (\hat{A} \hat{B} \hat{A}^{-1})^n$.

Zadanie 1.36. (Funkcje operatorowe, nr. 37)

Zakładamy, że dla danego operatora \hat{A} istnieje operator $(1 - A)^{-1}$. Pokazać, że

$$(1 - A)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} A^n.$$

Zadanie 1.37. (Funkcje operatorowe, nr. 38)

Niech \hat{A} , \hat{B} operatory. $\xi \in \mathbb{C}$, zaś $n \in \mathbb{N}$. Pokazać, że zachodzi związek

$$e^{\xi \hat{A}} \hat{B}^n e^{-\xi \hat{A}} = [e^{\xi \hat{A}} \hat{B} e^{-\xi \hat{A}}]^n.$$

Zadanie 1.38. (Funkcje operatorowe, nr. 39)

Udowodnić, że zachodzi następująca relacja operatorowa:

$$e^{\xi \hat{A}} \hat{B} e^{-\xi \hat{A}} = \hat{B} + \xi [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\xi^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{\xi^3}{3!} [\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]] + \dots,$$

gdzie $\xi \in \mathbb{C}$. Zwróćmy uwagę, że relacja ta przypomina rozwinięcie Taylora.

Uwaga. W *Rozwiązańach zadań* jest druga wersja (punktowana, na kolokwia lub egzamin).

Zadanie 1.39. (Tożsamości Bakera–Hausdorffa, nr. 40)

Niech \hat{A} , \hat{B} operatory spełniające relacje komutacyjne: $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 = [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]]$. Pokazać, że:

$$\text{a.) } e^{\hat{A} + \hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \exp\left(-\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}]\right),$$

$$\mathbf{b.)} \quad e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} \exp\left(+\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}]\right).$$

Zadanie 1.40. (Operator translacji, nr. 41)

Niech \hat{Q} , \hat{P} – operatory hermitowskie położenia i pędu. Spełniają one relację komutacyjną $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$. Na tej podstawie udowodnić, że dla rzeczywistego parametru x zachodzi relacja:

$$\exp\left[\frac{ix}{\hbar} \hat{P}\right] \hat{Q} \exp\left[-\frac{ix}{\hbar} \hat{P}\right] = \hat{Q} + x.$$

Dlatego też operator $\exp\left[\frac{ix}{\hbar} \hat{P}\right]$ bywa nazywany operatorem translacji.

Zadanie 1.41. (Operatorowy model momentu pędu, nr. 42)

Niech operatory hermitowskie \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} spełniają następujące trzy związki komutacyjne:

$$(i) \quad [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad (ii) \quad [\hat{B}, \hat{C}] = i\hat{A}, \quad (iii) \quad [\hat{C}, \hat{A}] = i\hat{B},$$

Definiujemy operator $\hat{T} = \hat{B} + i\hat{C}$. Obliczyć następujące komutatory:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a.)} [\hat{T}, \hat{T}^\dagger], & \mathbf{b.)} [\hat{A}, \hat{T}], & \mathbf{c.)} [\hat{T}^\dagger, \hat{A}], \\ \mathbf{d.)} [\hat{A}^2, \hat{T}], & \mathbf{e.)} [\hat{A}, (\hat{B}^2 + \hat{C}^2)]. \end{array}$$

Zadanie 1.42. (Macierze Pauliego, nr. 43)

Znaleźć unormowane wektory własne i wartości własne dla operatorów

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

Zadanie 1.43. (Macierze spinu 1, nr. 44)

Dany jest wypisany obok operator.

A.) Zbadać, czy operator ten jest hermitowski.

B.) Obliczyć wartości własne tego operatora.

C.) Znaleźć odpowiednie wektory własne.

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

50.2 Formalizm mechaniki kwantowej

Zadanie 2.1. (Układ o trzech stanach, nr. 45)

Rozważamy układ fizyczny, dla którego \mathcal{H} – przestrzeń stanów jest trójwymiarowa. Operatory działające w tej przestrzeni są macierzami 3×3 . Za pomocą macierzy definiujemy dwa operatory (ω_o oraz b są stałymi rzeczywistymi)

$$\hat{h} = \hbar\omega_o \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{B} = b \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

- A.) Czy \hat{H} i \hat{B} są operatorami hermitowskimi?
- B.) Czy operatory te komutują?
- C.) Znaleźć wartości własne operatorów \hat{H} i \hat{B} . Omówić ewentualne degeneracje.
- D.) Czy można skonstruować bazę ortonormalną w \mathcal{H} składającą się z wektorów będących jednocześnie wektorami własnymi obu badanych operatorów?
- E.) Jeśli odpowiedź na pytanie (D) jest pozytywna, to znaleźć taką bazę i każdemu z jej wektorów przypisać odpowiednie wartości własne operatorów \hat{H} oraz \hat{B} .
- F.) Który ze zbiorów operatorów: $\{\hat{H}\}$, $\{\hat{B}\}$, $\{\hat{H}, \hat{B}\}$, $\{\hat{H}^2, \hat{B}\}$ tworzy zupełny zbiór obserwacji komutujących?

Zadanie 2.2. (Niezmienność normy funkcji falowej, nr. 46))

Wykazać, że norma funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$ jest stała (niezmienna w czasie).

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 2.3. (Równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa, nr. 47)

Wyprowadzić równanie ciągłości dla prądu prawdopodobieństwa.

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 2.4. (Operator gęstości prądu prawdopodobieństwa, nr 48)

Dla cząstki o masie m definiujemy operator (obserwację mającą charakter wektorowy)

$$\vec{K} = \frac{1}{2m} (|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| \vec{p} + \vec{p} |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|),$$

gdzie \vec{p} – operator pędu, $|\vec{r}\rangle$ – stan własny operatora położenia. Obliczyć wartość oczekiwana dla operatora \vec{K} , jeśli stan cząstki dany jest przez wektor $|\psi\rangle$. Wynik wyrazić przez funkcję falową w reprezentacji położeniowej. Wyjaśnić kroki obliczeniowe i przedyskutować końcowy wynik.

Zadanie 2.5. (Prąd prawdopodobieństwa i wartość oczekiwana pędu, nr. 49))

Kwantowo-mechaniczną gęstość prądu prawdopodobieństwa

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \nabla \psi^*(\vec{r}) \right),$$

po pomnożeniu przez m – masę cząstki, można uważać za gęstość pędu niesionego przez cząstkę (gęstość pędu pola schrödingerowskiego). Wykazać, że wartość oczekiwana pędu cząstki opisywanej funkcją falową $\psi(\vec{r})$ wynosi

$$\langle \vec{p} \rangle = m \int d^3r \vec{J}(\vec{r}).$$

Zadanie 2.6. (Funkcja falowa i stany własne obserwabli, nr. 50)

Układ fizyczny znajduje się w stanie opisywanym unormowanym wektorem stanu $|\psi\rangle$, który można rozłożyć na stany własne pewnego operatora hermitowskiego \hat{A} , tj.:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle,$$

przy czym zakładamy, że zbiór stanów $\{|\varphi_n\rangle\}$ jest zbiorem ortonormalnym i zupełnym.

- A.) Podać wyrażenie określające współczynniki c_n .
- B.) Obliczyć wartość oczekiwana dla obserwabli \hat{A} .
- C.) Przedyskutować sens fizyczny współczynników c_n .
- D.) Zakładając, że współczynniki c_n są funkcjami czasu, znaleźć równanie ruchu określające ich ewolucję w czasie.
- E.) Założyćmy, że w pewnej chwili początkowej t_0 stan układu opisywał wektor $|\psi(t_0)\rangle$. Założymy ponadto, że obserwabla \hat{A} , której stany własne rozważaliśmy, jest hamiltonianem układu. Znaleźć postać wektora stanu $|\psi(t)\rangle$ dla chwil $t > t_0$.

Zadanie 2.7. (Dyspersja obserwabli, nr. 51)

Niech \hat{A} – obserwabla (operator hermitowski). Dyspersję $\sigma^2(A) = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$ obliczamy, gdy badany układ kwantowo-mechaniczny znajduje się w stanie $|\psi\rangle$

- A.) Wykazać, że jeśli $|\psi\rangle = |u_n\rangle$ – stan własny obserwabli \hat{A} – to $\sigma^2(A) = 0$.
- B.) I odwrotnie. Jeśli $\sigma^2(A) = 0$, to wówczas $|\psi\rangle = |u_n\rangle$.

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu. Mimo to nieco inny wariant rozwiązania (a także jeszcze inne, punktowane) znajdują się w "Rozwiązańach zadań".

Zadanie 2.8. (Dyspersja obserwabli, nr. 52)

Niech $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ – obserwabla, operator hermitowski. Wykazać, że dyspersja $\sigma^2(A) = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$ obliczana w dowolnym stanie $|\psi\rangle$ układu fizycznego jest zawsze nieujemna (tzn. $\sigma^2(A) \geq 0$).

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 2.9. (Prosta ewolucja czasowa w notacji Diraca, nr. 53)

Hamiltonian pewnego układu fizycznego ma stany własne $|n\rangle$ odpowiadające niezdegenerowanym wartościom własnym energii, to jest $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. W chwili początkowej $t = t_0$ stan układu dany jest funkcją falową

$$\Psi(x, t = t_0) = \langle x | \Psi_0 \rangle.$$

- A.) Znaleźć postać funkcji falowej $\Psi(x, t) = \langle x | \Psi_t \rangle$ dla późniejszych chwil czasu. Konsekwentnie posługiwać się notacją Diraca.

- B.) Podać (w notacji Diraca) prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie $|n\rangle$.
 C.) Jak można interpretować otrzymane w poprzednim punkcie prawdopodobieństwo.

Zadanie 2.10. (Równanie Schrödingera w reprezentacji pędowej, nr. 54)

Znaleźć postać stacjonarnego równania Schrödingera dla cząstki bezspinowej o masie m w polu o energii potencjalnej $V(r) = -\alpha/r$ (pole kulombowskie) w reprezentacji pędowej.

Wskazówka. Przy obliczaniu całki – transformaty Fouriera energii potencjalnej $V(r)$ wygodnie jest przyjąć

$$v(r) = -\frac{\alpha}{r} \exp(-\varepsilon r),$$

a następnie, po obliczeniu całki, przejść do granicy $\varepsilon \rightarrow 0$. Procedura taka umożliwia względnie proste obliczenie całek.

50.3 Problemy jednowymiarowe

Zadanie 3.1. (Analiza funkcji falowej, nr. 55)

W pewnej chwili czasu cząstka swobodna jest opisana funkcją falową

$$\psi(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{a^2} + ik_ox\right)$$

- A.) Wyznaczyć współczynnik A .
 B.) Wyznaczyć obszar, w którym zlokalizowana jest cząstka.
 C.) Znaleźć gęstość prądu prawdopodobieństwa. (w danej chwili czasu).
 D.) Obliczyć średnie położenie i średni pęd cząstki.
 E.) Obliczyć $\langle x^2 \rangle$ oraz $\langle p^2 \rangle$.
 F.) Obliczyć dyspersje: położenia $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, pędu $\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2$.
 Zbadać iloczyn dyspersji $\sigma_x^2 \sigma_p^2$.

Zadanie 3.2. (Cząstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału, nr. 56)

Część pierwsza zadania dotyczy metod matematycznych, a druga mechaniki kwantowej.

- A.) Udowodnić, że następujące całki nieoznaczone wyrażają się wzorami

$$\begin{aligned} \int dx \sin ax \sin bx &= \frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} - \frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)}, \\ \int dx \cos ax \cos bx &= \frac{\sin[(a-b)x]}{2(a-b)} + \frac{\sin[(a+b)x]}{2(a+b)}, \\ \int dx \sin ax \cos bx &= -\frac{\cos[(a-b)x]}{2(a-b)} - \frac{\cos[(a+b)x]}{2(a+b)}. \end{aligned}$$

Zbadać przypadek gdy $a \rightarrow b$. Wyniki porównać z elementarnymi całkami z kwadratów funkcji trygonometrycznych.

B.) Za pomocą powyższych całek przedyskutować ortogonalność funkcji własnych energii dla części poruszającej się w nieskończonej (jednowymiarowej) studni potencjału

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

Zadanie 3.3. (Częstka w nieskończonej, symetrycznej jamie potencjału, nr. 57)

Jednowymiarowa, nieskończona głęboka studnia potencjału mieści się w przedziale $x \in (-a, +a)$. W jamie tej znajduje się częstka o masie m w stanie opisany funkcją falową, którą modelujemy w następujący sposób

$$u(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} & \text{dla } -a < x < 0 \\ 0 & \text{dla } 0 < x < a \end{cases}$$

Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, energii o wartości wynoszącej $E_n = (n^2 \hbar^2 \pi^2)/(8ma^2)$. Otrzymany wynik przedyskutować. W jamie takiej mamy dwa typy unormowanych funkcji falowych

$$\text{dla } n = 2k - 1 \quad \psi_{2k-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \left(\frac{(2k-1)}{2a} \pi x \right),$$

$$\text{dla } n = 2k \quad \psi_{2k}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \left(\frac{2k}{2a} \pi x \right)$$

Zadanie 3.4. (Częstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału, nr. 58)

W nieskończonej, symetrycznej jamie potencjału znajduje się częstka w stanie opisany funkcją falową

$$\psi(x) = A \sin^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right)$$

- A.)** Unormować powyższą funkcję falową .
- B.)** Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku odpowiedniego pomiaru, energii o wartości równej energii stanu podstawowego. Odpowiednie energie własne jak i funkcje własne można uznać za znane (patrz rozwiązania innych zadań).
- C.)** Obliczyć wartość oczekiwana energii. funkcje znalezione w trakcie ćwiczeń.

Zadanie 3.5. (Częstka w nieskończonej, symetrycznej studni potencjału, nr. 59)

W nieskończoności głębokiej, symetrycznej studni potencjału znajduje się częstka w stanie

opisanym modelową funkcją falową

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{3}{2a}} \left(\frac{a+x}{a} \right) & \text{dla } -a < x < 0, \\ \sqrt{\frac{3}{2a}} \left(\frac{a-x}{a} \right) & \text{dla } 0 < x < a, \\ 0 & \text{inne } x. \end{cases}$$

- A.) Sporządzić wykres tej funkcji falowej. Czy jest to "dobra" funkcja falowa (tzn. spełnia wszelkie warunki jakie powinna, na to aby być funkcją falową) ?
Czy to tylko model "dobrej" funkcji falowej ?
- B.) Znaleźć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, wartości energii

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$

Uwaga. Wziąć znane już z poprzednich zadań funkcje falowe.

Zadanie 3.6. (Cząstka w niesymetrycznej nieskończonej jamie, nr. 60)
Cząstka o masie m znajduje się w polu sił (jednowymiarowym) o potencjale

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

W pewnej chwili czasu funkcja falowa cząstki dana jest wzorem

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax(x-a) & \text{dla } 0 < x < a, \\ 0 & \text{pozostałe } x. \end{cases}$$

- A.) Unormować funkcję $\psi(x)$.
- B.) Rozwiązać stacjonarne równanie Schrödingera, tj. znaleźć wartości własne hamiltonianu (dozwolone poziomy energetyczne) oraz odpowiednie funkcje falowe (funkcje własne energii).
- C.) Wyznaczyć prawdopodobieństwo P_n tego, że w wyniku pomiaru energii cząstki (której stan opisuje funkcja $\psi(x)$) otrzymamy E_n – jedną z dozwolonych energii (wartości własne energii).
- D.) Oszacować prawdopodobieństwo P_1 . Skorzystać z informacji we wskazówkach, a nie z kalkulatora. Następnie porównać uzyskany wynik z obliczeniami na kalkulatorze.
- E.) Dla podanego stanu $\psi(x)$ znaleźć wartość oczekiwana energii $\langle E \rangle$.

Wskazówka.

1. Logarytmy naturalne do oszacowań

$$\ln 2 = 0.693147, \quad \ln 3 = 1.098612, \quad \ln 5 = 1.609438, \quad \ln \pi = 1.144730,$$

2. Rozwinięcie w szereg logarytmu naturalnego

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \quad \text{dla } -1 \leq x < 1.$$

3. *Mathematica* w obliczeniach symbolicznych podaje

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^6} = \frac{\pi^6}{960}, \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^4} = \frac{\pi^4}{96}.$$

Zadanie 3.7. (Cząstka w niesymetrycznej nieskończonej jamie, nr. 61)

Cząstka o masie m znajduje się w (jednowymiarowym) polu sił o energii potencjalnej

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

W chwili początkowej $t = 0$ funkcja falowa cząstki dana jest wzorem

$$\psi(x, t=0) = \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{5}a} \sin^3\left(\frac{\pi x}{a}\right) & \text{dla } 0 < x < a \\ 0 & \text{dla } x < 0 \text{ i } x > a \end{cases}$$

- A.) Znaleźć poziomy energetyczne cząstki w jamie potencjału (energie i funkcje falowe).
- B.) Znaleźć funkcję falową $\psi(x, t)$ dla czasu $t > 0$. Wynik uzasadnić. W szczególności obliczyć okres zmian $\psi(x, t)$ w czasie.
- C.) Znaleźć (w funkcji czasu) prawdopodobieństwo wystąpienia stanów o określonej energii.
- D.) Obliczyć średnią energię cząstki.

Wskazówki.

$$4 \sin^3 \alpha = 3 \sin \alpha - \sin 3\alpha$$

Uwaga. W "Rozwiązańach zadań" jest wersja uproszczona zadania (dobra na kolokwium, czy egzamin). Numerowana 61/Ai, gdzie "i" to numer strony.

Zadanie 3.8. (Cząstka w nieskończonej, niesymetrycznej jamie potencjału, nr. 62) Cząstka o masie m znajduje się w (jednowymiarowym) polu sił o energii potencjalnej: jest wzorem

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

- A.) Znaleźć poziomy energetyczne cząstki oraz odpowiednie funkcje falowe.
- B.) Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że w wyniku pomiaru pędu cząstki znajdującej się w n -tym stanie energetycznym otrzymamy wartość P .

Zadanie 3.9. (Cząstka w lewostronnie nieskończonej jamie potencjału, nr. 63)

Cząstka o masie m znajduje się w jednowymiarowym polu o energii potencjalnej

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

gdzie parametr V_0 jest dodatni (tzn. $V_0 > 0$).

- A.) Jaki warunek musi spełniać energia cząstki, aby mogły występować stany związane?
- B.) Znaleźć warunek kwantowania.
- C.) Skonstruować unormowane funkcje falowe.
- D.) Obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki na zewnątrz jamy.

Zadanie 3.10. (Cząstka w lewostronnie nieskończonej jamie potencjału, nr. 64)

Wyznaczyć i przedyskutować poziomy energetyczne i funkcje falowe cząstki o masie m znajdującej się w stacjonarnym stanie związanym w niesymetrycznej studni potencjalnej

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

gdzie parametr V_0 jest dodatni (tzn. $V_0 > 0$). Czym różni się to zadanie od poprzedniego. Przedyskutować ewentualne różnice.

Zadanie 3.11. (Cząstka w lewostronnie nieskończonej jamie potencjału, nr. 65)

Cząstka o masie m znajduje się w jednowymiarowym polu o energii potencjalnej

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

gdzie parametr V_0 jest dodatni (tzn. $V_0 > 0$). Znaleźć wartość iloczynu a^2V_0 , dla której wewnątrz jamy pojawi się tylko jeden stan związany i to o energii równej $E = -\frac{1}{2}V_0$.

Zadanie 3.12. (Transmisja i odbicie na skończonym skoku potencjału, nr. 66))

- A.) Niech cząstce o masie m odpowiada fala płaska: $\psi(x) = Ae^{ikx}$. Obliczyć i przedyskutować prąd prawdopodobieństwa odpowiadający tej cząstce.
- B.) Cząstka o masie m porusza się w jednowymiarowym polu o potencjale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0, \\ V_0 & \text{dla } x > 0 \quad (V_0 > 0). \end{cases}$$

Założmy, że energia cząstki jest większa niż skok potencjału, tzn. $E > V_0$. Cząstka porusza się z lewa na prawo (tj. od ujemnych, w kierunku dodatnich x -ó). Przedyskutować funkcje falową cząstki.

C.) Jakie jest prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę (współczynnik przejścia), a jakie prawdopodobieństwo (współczynnik) odbicia.

C.) Zbadać odbicie i transmisję dla przypadku $E < V_0$. Podać funkcję falową dla obszaru $x > 0$, oraz zbadać prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w tym obszarze.

Zadanie 3.13. (Rozpraszanie na "górnce" potencjału, nr. 66.A)

Cząstka o masie m znajduje się w jednowymiarowym polu o energii potencjalnej

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

gdzie parametr V_0 jest dodatni (tzn. $V_0 > 0$). Zbadać ruch cząstki o energii $E \in (0, V_0)$. Obliczyć współczynniki odbicia i transmisji.

Zadanie 3.14. (Pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności, nr. 67)

Rozważamy jednowymiarowy pakiet falowy minimalizujący zasadę nieoznaczoności w pewnej chwili czasu (dlatego nie zaznaczamy wyraźnie zależności od czasu):

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{\hbar|\lambda|}} \exp \left[-\frac{(x-a)^2}{2\hbar|\lambda|} + \frac{ib}{\hbar} (x-a) \right]$$

- A.) Przeprowadzić normowanie (wyznaczyć stałą A).
- B.) Obliczyć średnie położenie $\langle \hat{x} \rangle$.
- C.) Obliczyć średni kwadrat położenia $\langle \hat{x}^2 \rangle$.
- D.) Obliczyć średni pęd $\langle \hat{p} \rangle$.
- E.) Obliczyć średni kwadrat pędu $\langle \hat{p}^2 \rangle$.
- F.) Skonstruować dyspersje $\sigma^2(x)$ oraz $\sigma^2(p)$. Przekonać się, że zasada nieoznaczoności jest rzeczywiście minimalizowana.

Odp. $A = (\hbar|\lambda|/\pi)^{1/4}$. $\langle \hat{x} \rangle = a$. $\langle \hat{p} \rangle = b$. $\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\hbar|\lambda|}{2} + a^2$. $\langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2|\lambda|} + b^2$.

50.4 Oscylator harmoniczny

Zadanie 4.1. (Superpozycja stanów oscylatora, nr. 68)

Oscylator harmoniczny jest opisany hamiltonianem

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2$$

a jego (unormowane) funkcje własne oznaczamy przez $\psi_n(x)$. W chwili początkowej funkcja falowa oscylatora była dana wzorem

$$\psi(x, t=0) = \cos \theta \psi_0(x) + \sin \theta \psi_1(x) \quad \text{gdzie } \theta \in (0, \pi).$$

- A.) Znaleźć funkcję falową oscylatora dla późniejszych chwil czasu $t > 0$.
 B.) Obliczyć wartości oczekiwane energii $\langle E \rangle$, $\langle E^2 \rangle$, oraz dyspersję $\sigma^2(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$.
 C.) Zbadać zależność od czasu wartości oczekiwanej $\langle x \rangle_t$.

Wskazówka. Element macierzowy operatora położenia \hat{x} dany jest wzorem

$$\langle \psi_k | \hat{x} | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} + \sqrt{n} \delta_{k,n-1} \right).$$

Zadanie 4.2. (Elementy macierzowe operatora położenia, nr. 69)

Dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego obliczyć element macierzowy $\langle \psi_k | \hat{x} | \psi_n \rangle$. Funkcje falowe jednowymiarowego oscylatora są postaci

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) H_n \left(x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right).$$

Wielomiany Hermite'a spełniają relację rekurencyjną

$$H_{n+1}(y) = 2y H_n(y) - 2n H_{n-1}(y).$$

Zadanie 4.3. (Efekt Starka dla jednowymiarowego oscylatora, nr. 70)

Znaleźć i przedyskutować funkcje falowe i poziomy energetyczne dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω . Cząstka oscylatora ma ładunek elektryczny q i znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu E_0 . Przyjąć potencjał pola elektrycznego w postaci $\varphi = -E_0 x$. Jest to tzw. efekt Starka dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego.

Zadanie 4.4. (Funkcje falowe oscylatora w reprezentacji pędowej, nr. 71)

Wielomiany Hermite'a mają funkcję tworzącą o postaci

$$\exp(-s^2 + 2sx) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x).$$

Wykazać, że funkcje własne energii w reprezentacji pędowej dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω wyrażają się wzorem

$$\tilde{\psi}_n(p) = \left(\frac{1}{i} \right)^n \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \exp \left(-\frac{\beta}{2} p^2 \right) H_n \left(p \sqrt{\beta} \right).$$

gdzie $\beta = (m\omega\hbar)^{-1}$.

UWAGA 1. Jak wygląda odpowiednie równanie Schrödingeraw reprezentacji pędowej?

UWAGA 2. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 4.5. ("Połówka" potencjału oscylatora, nr. 72)

Znaleźć poziomy energetyczne i funkcje falowe cząstki o masie m w polu o energii potencjalnej

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{dla } x \leq 0 \\ \frac{1}{2}m\omega^2x^2 & \text{dla } x > 0 \end{cases}$$

Potencjał ten (aściślej energię potencjalną) można by nazwać "połówką" potencjału kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego.

Zadanie 4.6. (Operatory anihilacji i kreacji, nr. 73)

Dla jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω definiujemy operatory

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p}), \quad \text{oraz} \quad \hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega\hat{x} - i\hat{p}),$$

- A.) Obliczyć komutator $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger]$.
- B.) Wyrazić (jak najprościej) hamiltonian oscylatora za pomocą operatorów \hat{b} i \hat{b}^\dagger .

Zadanie 4.7. (Oscylator. Stan koherentny, nr. 74)

Niech \hat{a} i \hat{a}^\dagger będą operatorami anihilacji i kreacji spełniającymi kanoniczną relację komutacyjną $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$. Niech stan $|\alpha\rangle$ będzie unormowanym stanem własnym operatora anihilacji, tzn. $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$, gdzie $\alpha \in \mathbb{C}$ (α jest liczbą zespoloną, bowiem operator anihilacji nie jest hermitowski).

- A.) Udowodnić, że stan $|\alpha\rangle$ (zwany stanem koherentnym) można rozłożyć w bazie stanów własnych operatora liczby cząstek:

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle.$$

Zbadać normowanie tego stanu.

- B.) Znaleźć wartość oczekiwana energii oscylatora harmonicznego znajdującego się w stanie koherentnym $|\alpha\rangle$.
- C.) Jak wiadomo operatory położenia i pędu dla (jednowymiarowego) oscylatora harmonicznego można wyrazić za pomocą operatorów anihilacji i kreacji:

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

Obliczyć dyspersję położenia $\sigma_x^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2$ oraz pędu $\sigma_p^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2$, oczywiście przy założeniu, że oscylator harmoniczny znajduje się w stanie koherentnym $|\alpha\rangle$.

D.) Zinterpretować uzyskane wyniki w świetle zasady nieoznaczoności.

50.5 Moment pędu itp.

Zadanie 5.1. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu, nr. 75)

Z definicji orbitalnego momentu pędu : $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Na tej podstawie wykazać, że:

A.) zachodzą relacje komutacyjne:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_k, \hat{x}_j] &= i\hbar\varepsilon_{kjm}\hat{x}_m \\ [\hat{L}_k, \hat{p}_j] &= i\hbar\varepsilon_{kjm}\hat{p}_m \end{aligned}$$

B.) Wiedząc, że $[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{L}_m$, sprawdź, że $[\vec{L}^2, \hat{L}_k] = 0$.

C.) Posługując się wynikiem punktu B) pokaż, że $[\hat{L}_1^2, \hat{L}_3^2] = [\hat{L}_3^2, \hat{L}_2^2]$.

Zadanie 5.2. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu, nr. 76)

Obliczyć komutatory

$$[\hat{L}_k, \hat{\vec{p}}^2], \quad [\hat{L}_k, \hat{\vec{r}}^2], \quad [\hat{L}_k, \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}].$$

gdzie L_k jest operatorem k -tej składowej momentu pędu, $\hat{\vec{p}}^2$ oraz $\hat{\vec{r}}^2$ to kwadraty operatorów pędu i położenia. Przyjąć za znane następujące relacje komutacyjne:

$$[\hat{L}_j, \hat{x}_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{x}_m \quad \text{oraz} \quad [\hat{L}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}\hat{p}_m$$

Zadanie 5.3. (Komutatory dla orbitalnego momentu pędu, nr. 77)

Niech $F(\vec{r}, \vec{p})$ będzie skalarną funkcją trzech skalarów r^2 , p^2 oraz $\vec{r} \cdot \vec{p}$. Udowodnić następującą relację komutacyjną.

$$[L_i, F(\vec{r}, \vec{p})] = 0$$

gdzie L_i jest operatorem i -tej składowej orbitalnego momentu pędu. Przyjąć za znane następujące relacje komutacyjne:

$$[L_j, x_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}x_m, \quad \text{oraz} \quad [L_j, p_k] = i\hbar\varepsilon_{jkm}p_m.$$

Zadanie 5.4. (Orbitalny moment pędu we współrzędnych sferycznych, nr. 78)

We współrzędnych kartezjańskich składowe operatora orbitalnego momentu pędu są następujące

$$L_1 \equiv L_x = yp_z - zp_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$L_2 \equiv L_y = zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$L_3 \equiv L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Przejścia od współrzędnych kartezjańskich (x, y, z) do sferycznych (r, θ, φ) dokonujemy za pomocą związków

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

i na odwrót

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x}.$$

A.) Wykazać, że składowe operatora \vec{L} we współrzędnych sferycznych wyrażają się wzorami:

$$L_1 = L_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_2 = L_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_3 = L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

B.) Wyrazić operatory L_{\pm} we współrzędnych sferycznych.

C.) Wykazać, że

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

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 5.5. (Wartości oczekiwane składowych orbitalnego momentu pędu, nr. 79) Przyjmijmy, że cząstka znajduje się w stanie $|\psi\rangle$, który jest stanem własnym operatora L_z . Wykazać, że wówczas wartości oczekiwane obserwabli L_x oraz L_y są równe zeru.

Wskazówka. Wygodnie jest posłużyć się kanonicznymi relacjami komutacyjnymi dla składowych operatora momentu pędu.

Zadanie 5.6. (Wartości oczekiwane składowych orbitalnego momentu pędu, nr. 80) Obliczyć średnią wartość kwadratu z -owej składowej orbitalnego momentu pędu (a więc dla obserwabli L_z^2) dla cząstki, której stan opisany jest przez funkcję falową

$$\psi(\varphi) = \sqrt{\frac{4}{3\pi}} \sin^2 \varphi, \quad \text{przy czym } \varphi \in [0, 2\pi].$$

Zadanie 5.7. (Komutatory dla ogólnego momentu pędu, nr. 81)

Niech $\vec{J} = (J_1, J_2, J_3)$ będzie operatorem momentu pędu, oraz $J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$. Korzystając jedynie z kanonicznej relacji komutacyjnej

$$[J_a, J_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} J_c,$$

udowodnić poniższe związki komutacyjne

A.) $[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$;

B.) $[J_+, J_-] = 2\hbar J_3$;

C.) $[\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0$;

D.) $[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{J}] = -i\hbar (\vec{a} \times \vec{J})$, gdzie wektor \vec{a} komutuje z \vec{J} ;

E.) $[\vec{a} \cdot \vec{J}, \vec{b} \cdot \vec{J}] = i\hbar \vec{J} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$ gdzie wektory \vec{a} i \vec{b} komutują z \vec{J} .

Zadanie 5.8. (Komutatory dla ogólnego momentu pędu, nr. 82)

Niech $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$ będzie operatorem momentu pędu.

A.) Niech $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$ będzie operatorem momentu pędu. Wykazać równość komutatorów

$$[J_x^2, J_y^2] = [J_z^2, J_x^2].$$

B.) Niech $\vec{J} = \vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ będzie operatorem momentu pędu dla $j = s = \frac{1}{2}$, to jest spinu $\frac{1}{2}$. Wypisać macierze operatorów J_x^2, J_y^2, J_z^2 oraz \vec{J}^2 dla tego przypadku.

C.) Pokazać, że dla spinu $s = \frac{1}{2}$ (jak w poprzednim punkcie) elementy macierzowe

$$\langle s = \frac{1}{2}, m_s | [J_x^2, J_y^2] | s = \frac{1}{2}, m'_s \rangle = 0 = \langle s = \frac{1}{2}, m_s | [J_z^2, J_x^2] | s = \frac{1}{2}, m'_s \rangle$$

znikają, i to niezależnie od wartości liczb kwantowych m_s i m'_s .

Zadanie 5.9. (Pewne własności operatorów momentu pędu, nr. 83)

Udowodnić następujące relacje dla operatora momentu pędu:

$$\vec{J}^2 = \frac{1}{2}(J_+ J_- + J_- J_+) + J_3^2, \quad J_{\mp} J_{\pm} = \vec{J}^2 - J_3 (J_3 \pm \hbar),$$

gdzie $J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$.

Zadanie 5.10. (Operatory "podnoszący" i "opuszczający", nr. 84)
 Niech \vec{J} oznacza operator momentu pędu $\vec{J} = (J_1, J_2, J_3)$.

A.) Wykazać, że dla $J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$ zachodzą relacje komutacyjne

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}, \quad [\vec{J}^2, J_{\pm}] = 0.$$

B.) Na podstawie powyższych relacji komutacyjnych pokazać, że

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

gdzie $| j m \rangle$ to stany własne operatorów \vec{J}^2 oraz J_3 .

Zadanie 5.11. (Operatory "podnoszący" i "opuszczający", nr. 85)

Stany $| j m \rangle$ są stanami własnymi operatorów \hat{J}^2 oraz \hat{J}_3 . Działanie operatorów \hat{J}_{\pm} na stany $| j m \rangle$ dane jest wzorem

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

Na tej podstawie obliczyć elementy macierzowe

$$\langle j m | \hat{J}_1 | j' m' \rangle, \quad \langle j m | \hat{J}_2 | j' m' \rangle.$$

Zadanie 5.12. (Hamiltonian *via* moment pędu, nr. 86)

Układ fizyczny opisany jest przez operator momentu pędu \vec{J} (liczba kwantowa j) i ma hamiltonian

$$H = A(J_x^2 + J_y^2) + B J_z^2$$

gdzie A i B są pewnymi liczbami (jakimi). Znaleźć poziomy energetyczne tego układu. Przedyskutować ewentualne degeneracje poziomów energetycznych.

Zadanie 5.13. (Całka do harmonik sferycznych, nr. (87)

Rozważamy całkę pojawiającą się przy normowaniu harmonik sferycznych

$$I_n(p) = \int_0^p dx (p^2 - x^2)^n \quad \text{dla } n \text{ całkowitego}$$

Udowodnić, że zachodzi relacja rekurencyjna

$$I_n(p) = p^2 \frac{2n}{2n+1} I_{n-1}(p)$$

Na tej podstawie wyprowadzić wzór

$$I_n(p) = p^{2n+1} \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} = p^{2n+1} \frac{2^n n!}{(2n+1)!!} = p^{2n+1} \frac{(2^n n!)^2}{(2n+1)!}$$

Czy analogiczna relacja zachodzi dla wykładnika $n = k + \frac{1}{2}$, a więc połówkowego.

UWAGA. Rozwiążanie zadania w tekście skryptu.

Zadanie 5.14. (Obroty. Przykład dla $j = 1$, nr. 88)

Dla pewnego układu fizycznego określony jest moment pędu, przy czym $j = 1$, a więc $m = -1, 0, 1$. Stany takiego układu można więc opisywać wektorami w trójwymiarowej przestrzeni wektorowej (nad \mathbb{C}). Jako bazę w tej przestrzeni (odpowiadającą trzem wektorom własnym momentu pędu) można przyjąć

$$|1, 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |1, 0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |1, -1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Operatory w tej przestrzeni są reprezentowane przez macierze (na ogół zespolone) 3×3 .

- A.) Zbudować macierze odpowiadające operatorom: \hat{J}_1 , \hat{J}_2 , \hat{J}_3 oraz $\hat{\mathbf{J}}^2$. Sprawdzić, że otrzymane macierze spełniają kanoniczne relacje komutacyjne właściwe dla operatorów momentu pędu.
- B.) Zbudować macierz operatora obrotu:
- $$\hat{R}(\theta, \varphi) = \hat{R}_3(\varphi) \hat{R}_2(\theta) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_3 \varphi\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{J}_2 \theta\right).$$
- C.) Znaleźć wektor stanu $|\psi\rangle$ dla cząstki o całkowitym momencie pędu $j = 1$ i rzucie momentu pędu na kierunek $\vec{\mathbf{n}} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ równym $+\hbar$.
- D.) Wyznaczyć dla stanu $|\psi\rangle$ z poprzedniego punktu prawdopodobieństwa wystąpienia stanów $|j = 1, m\rangle$ z określonym rzutem momentu pędu na oś z . Czy prawdopodobieństwa te sumują się do jedynki (jak powinny)?
- E.) Obliczyć średnią wartość tego rzutu, to znaczy znaleźć wartość oczekiwana $\langle J_3 \rangle$ dla stanu $|\psi\rangle$ znalezioneego w punkcie C.

Wskazówki.

ad.A. Składowe operatora momentu pędu są dane macierzami

$$\hat{J}_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_3 = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

Macierz operatora \hat{J}^2 można znaleźć oddziennie lub z powyższych macierzy.

ad.B. Macierz operatora obrotu wokół osi z o kąt φ łatwo znaleźć rozważając części parzyste i nieparzyste rozwinięć.

$$\hat{R}_3(\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_3\varphi\right) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix};$$

Macierz obrotu wokół osi y o kąt θ jest troszeczkę trudniejsza. Niech M będzie macierzą:

$$M = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$$

wówczas trzeba udowodnić, że macierz $A = M^2$ spełnia relację: $M^{2k} = (-1)^{k-1}2^{k-1}A$, dla $k = 0, 1, 2, 3, \dots$. Rozdzielaając człony parzyste i nieparzyste dostaniemy

$$\hat{R}_2(\theta) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_2\theta\right) = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \cos\theta & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} & \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix};$$

Pełna macierz obrotu powstaje z przemnożenia macierzy obrotu $\hat{R}(\theta, \varphi) = \hat{R}_3(\varphi)\hat{R}_2(\theta)$ – uwaga na kolejność czynników.

ad.C. Stan $j = 1$ o rzucie $+\hbar$ na kierunek \vec{n} to stan otrzymany przez obrót $R(\theta, \varphi)$ działający na wektor $|1, 0\rangle$:

$$|\psi\rangle = R(\theta, \varphi)|j=1, m=1\rangle = R(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{-i\varphi} \\ \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} \\ \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\varphi} \end{pmatrix}.$$

ad.D. Prawdopodobieństwa $P(m) = |\langle 1, m | \psi \rangle|^2$.

$$P(1) = \cos^4(\theta/2); \quad P(0) = \frac{1}{2}\sin^2\theta; \quad P(-1) = \sin^4(\theta/2)$$

Sprawdzić, że suma tych prawdopodobieństw daje jedynkę, tak jak to być powinno.

ad.E. W stanie $|\psi\rangle$ mamy

$$\langle J_3 \rangle = \hbar \left[\cos^4\left(\frac{\theta}{2}\right) - \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] = \hbar \cos\theta.$$

Zadanie 5.15. (Operator przy obrotach, nr. 89)

Przy obrotach układu współrzędnych o kąt φ wokół k -tej osi operatory transformują się według wzoru

$$\hat{A}' = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) \hat{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right)$$

gdzie \hat{A} oraz \hat{A}' operator przed i po obrocie.

A.) Pokazać, że dla operatorów skalarnych zachodzi

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) \hat{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) = \hat{A}$$

t.j. operator skalarny jest niezmienniczy przy obrotach.

B.) Udowodnić, że dla operatorów wektorowych $\hat{\mathbf{A}} = (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$ mamy

$$\hat{A}'_n = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) \hat{A}_n \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{J}_k\varphi\right) = \hat{A}_n \left[\delta_{kn} + (1 - \delta_{kn}) \cos \varphi \right] + \sum_{m=1}^3 \epsilon_{knm} \hat{A}_m \sin \varphi$$

Wskazówka. Założyć, że dla operatorów skalarnych: $[\hat{J}_k, \hat{A}] = 0$.

Natomiast dla operatorów wektorowych: $[\hat{J}_k, \hat{A}_n] = i\hbar\epsilon_{knm}\hat{A}_m$.

Posłużyć się tożsamością operatorową

$$\exp(\xi\hat{A})\hat{B} \exp(-\xi\hat{A}) = \hat{B} + \frac{\xi}{1!} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\xi^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots$$

W rozwinięciach wygodnie jest rozważać oddziennie parzyste i nieparzyste człony.

Zadanie 5.16. (Stan $|jm\rangle$ przy obrotach, nr. 90)

Wykazać, że jeżeli $|j, m\rangle$ jest wektorem własnym operatorów $\hat{\mathbf{J}}^2$ oraz \hat{J}_3 odpowiadającym wartościami własnymi j oraz m , to wektor

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_3\varphi\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{J}_2\theta\right) |j, m\rangle$$

jest wektorem własnym operatorów $\hat{\mathbf{J}}^2$ oraz $\hat{J}_{\vec{n}} = \hat{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{n}}$ należącym do tych samych wartości własnych. Wektor $\vec{\mathbf{n}} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ ma długość równą 1.

Wskazówka. Wygodnie jest wykorzystać wyniki poprzedniego zadania.

Zadanie 5.17. (O oddziaływaniu spin-orbita, nr. 91)

Niech $\xi(r)$ oznacza dowolną funkcję zmiennej radialnej r . Wykazać, że operator $\hat{B}(r) = xi(r) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$ (gdzie $\vec{\mathbf{L}}$ oraz $\vec{\mathbf{S}}$ to, odpowiednio, operatory orbitalnego i spinowego momentu pędu elektronu) komutuje z operatorem całkowitego momentu pędu $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$. Innymi słowy, udowodnić relację komutacyjną

$$[\hat{B}(r), \hat{\mathbf{J}}] = 0.$$

Dla jakich wartości spinu twierdzenie to jest prawdziwe?

Czy tylko dla przypadku $s = 1/2$?

50.6 Atom wodoropodobny

Zadanie 6.1. (Moment pędu w "uproszczonym atomie, nr. 92)

W pewnym układzie fizycznym zupełny zbiór obserwabli komutujących, który opisuje cząstkę o spinie 1/2 (np. elektron) składa się z operatorów: \vec{L}^2 , L_z , \vec{S}^2 , S_z . Kwantowo-mechaniczny stan cząstki to

$$|\psi\rangle = \psi_+(\theta, \varphi)|\chi_+\rangle + \psi_-(\theta, \varphi)|\chi_-\rangle,$$

gdzie χ_{\pm} są unormowanymi stanami własnymi operatora S_z odpowiadającymi wartościom rzutu spinu na oś z równym $\pm 1/2$. Funkcje $\psi_{pm}(\theta, \varphi)$ są dane wzorami

$$\psi_+(\theta, \varphi) = A \left(Y_{0,0}(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0}(\theta, \varphi) \right),$$

$$\psi_-(\theta, \varphi) = \frac{A}{\sqrt{3}} [Y_{1,1}(\theta, \varphi) - Y_{1,0}(\theta, \varphi)].$$

- A.) Czy stan $|\psi\rangle$ jest unormowany. Jeśli nie, to przeprowadzić normowanie.
- B.) Po ewentualnym normowaniu stanu $|\psi\rangle$ wypisać liczby kwantowe charakteryzujące stany wchodzące w skład kombinacji liniowej tworzącej badany stan.
- C.) Jakie są możliwe (do otrzymania w wyniku pomiaru) wartości obserwabli L_z ? Z jakimi prawdopodobieństwami będą się one pojawiać w pomiarach?
- D.) Jakie są możliwe (do otrzymania w wyniku pomiaru) wartości obserwabli S_z ? Z jakimi prawdopodobieństwami będą się one pojawiać w pomiarach?

Zadanie 6.2. (Wartości oczekiwane $\langle r^n \rangle$ dla stanu podstawowego, nr.93)

Elektron znajduje się w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym (spin elektronu zaniedbujemy). Odpowiednia funkcja falowa ma postać

$$\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi)$$

przy czym radialna funkcja falowa $R_{10}(r)$ i harmonika sferyczna dane są wzorami

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a} \right), \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}.$$

- A.) Obliczyć ogólne wyrażenie dla $\langle r^n \rangle$.
- B.) Obliczyć dyspersję odległości elektronu od jądra: $\sigma^2(r) = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2$.
- C.) Jaka jest najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od środka atomu? Odpowiedź uzasadnić.

Wskazówka.

$$\int_0^\infty dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 6.3. (Wartości oczekiwane $\langle r^s \rangle$ dla $s=-2,-1,0,1$, nr. 94)

Dla stanów własnych atomu wodoropodobnego definiujemy średnie

$$\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^s | \psi_{nlm} \rangle.$$

Posługując się znanimi funkcjami falowymi atomu wodoropodobnego bezpośrednio obliczyć średnie dla $s = -2, -1, 0, 1$. W obliczeniach wykorzystać znane całki zawierające wielomiany Laguerre'a.

Zadanie 6.4. (Stany atomu wodoropodobnego, nr. 95)

Elektron w atomie wodoropodobnym znajduje się w stanie kwantowo-mechanicznym opisywanym unormowaną funkcją falową

$$\text{Przypadek 1 : } \psi(\vec{r}) = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \chi_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{1,+1}(\theta, \varphi) \chi_-$$

$$\text{Przypadek 2 : } \psi(\vec{r}) = \frac{1}{2} R_{21}(r) Y_{1,-1}(\theta, \varphi) \chi_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{21}(r) Y_{1,+1}(\theta, \varphi) \chi_-$$

$$\text{Przypadek 3 : } \psi(\vec{r}) = \frac{1}{2} R_{32}(r) Y_{2,-2}(\theta, \varphi) \chi_+ + \frac{\sqrt{3}}{2} R_{32}(r) Y_{2,+2}(\theta, \varphi) \chi_-$$

gdzie χ_{\pm} są unormowanymi funkcjami własnymi spinu, przy czym χ_+ odpowiada rzutowi spinu na oś z równemu $+\frac{1}{2}\hbar$, zaś χ_- rzutowi $-\frac{1}{2}\hbar$.

Radialne funkcje falowe dane dane są wzorami

$$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right).$$

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{3a_0} \right).$$

Natomiast harmoniki sferyczne to

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

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

- A.) Przedyskutować energię elektronu i stan kwantowo-mechaniczny w którym się on znajduje.
- B.) Obliczyć średnią odległość elektronu od jądra atomowego.
- C.) Ile wynosi wartość oczekiwana $\langle \vec{L}^2 \rangle$ kwadratu orbitalnego momentu pędu.
- D.) Ile wynosi wartość oczekiwana $\langle L_z \rangle$ rzutu orbitalnego momentu pędu na oś z . Przedyskutować odpowiedź.
- E.) Jakie są dozwolone wartości całkowitego momentu pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ i jego rzutu na oś z .

- F.) Obliczyć wartość oczekiwana $\langle J_z \rangle$ rzutu całkowitego momentu pędu na oś z .
 G.) Czy obliczona wartość $\langle J_z \rangle$ musi być równa jednej z dozwolonych wartości. Odpowiedź uzasadnić.

Wskazówka.

$$\int_0^\infty dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 6.5. (Moment pędu i pęd radialny, nr. 96)

Elektron znajduje się w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym (spin elektronu zaniedbujemy). Odpowiednia funkcja falowa ma postać

$$u_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) \quad \text{przy czym} \quad R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a} \right)$$

- A.) Obliczyć średnią wartość kwadratu momentu pędu $\langle \hat{\mathbf{L}}^2 \rangle$.
 B.) Obliczyć średnią wartość rzutu momentu pędu na oś z : $\langle \hat{L}_z \rangle$.
 C.) Radialna składowa pędu jest w mechanice kwantowej zdefiniowana wzorem

$$\hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

Obliczyć średnią wartość $\langle \hat{p}_r \rangle$ dla elektronu w stanie podstawowym w atomie wodoropodobnym.

Zadanie 6.6. (Konstrukcja funkcji falowej i moment pędu, nr. 97)

Stan elektronu w atomie wodoru, (bez uwzględniania spinu) opisywany jest funkcją falową

$$\psi(\vec{r}) = A \exp \left(-\frac{r}{a} \right) (x + y + z)$$

gdzie a jest pewną stałą (jaki jest jej wymiar ?), natomiast A to stała normalizacyjna.

- A.) Rozłożyć powyższą funkcję falową na część radialną i kątową, przy czym każda część ma być oddzielnie unormowana.
 B.) Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że zmierzony w tym stanie kwadrat momentu pędu i rzut momentu pędu na oś z wynoszą odpowiednio: $2\hbar^2$ oraz 0.

Wskazówka. Pierwsze harmoniki sferyczne są następujące. Dla $l = 0$ mamy jedynie możliwe $m = 0$. Natomiast dla $l = 1$ mamy trzy możliwe wartości $m = -1, 0, 1$. Wobec tego

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta,$$

Pożyteczna też jest całka oznaczona

$$\int_0^\infty dx \ x^n e^{-ax} = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 6.7. (Równanie radialne i wielomiany Laguerre'a, nr. 98)

Określamy pomocnicze funkcje

$$\tilde{u}_{nl}(x) = x^{l+1} e^{-x/2} L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x).$$

Dla funkcji tych definiujemy wartość oczekiwana

$$\langle x^s \rangle_{nl} = \int_0^\infty dx \ x^s \tilde{u}_{nl}^2(x) \quad (50.1)$$

A.) Sprawdzić, czy funkcje $\tilde{u}_{nl}(x)$ spełniają radialne równanie Schrödingera zapisane w postaci

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{n}{x} - \frac{1}{4} \right] \tilde{u}_{nl}(x) = 0.$$

B.) Dla średnich (50.1) zachodzi relacja rekurencyjna

$$0 = (s+1) \langle x^s \rangle_{nl} - 2n(2s+1) \langle x^{s-1} \rangle_{nl} + s \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \langle x^{s-2} \rangle_{nl} \quad (50.2)$$

która przyjmujemy bez dowodu.

Na podstawie relacji (50.2) udowodnić, że średnie $\langle r^s \rangle_{nl} = \langle \psi_{nlm} | r^s | \psi_{nlm} \rangle$ (dla atomu wodoropodobnego – będące przedmiotem jednego z poprzednich zadań) spełniają relacje rekurencyjną

$$0 = \frac{(s+1)}{n^2} \langle r^s \rangle_{nl} - (2s+1) \frac{a_B}{Z} \langle r^{s-1} \rangle_{nl} + \frac{s}{4} \left[(2l+1)^2 - s^2 \right] \frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{s-2} \rangle_{nl} \quad (50.3)$$

C.) W oparciu o wzór (50.3) oraz o wyniki poprzednich zadań obliczyć średnie $\langle r^2 \rangle_{nl}$ oraz $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$.

Zadanie 6.8. (Oddziaływanie spin-orbita, nr. 99)

Uwzględniając istnienie spinu elektronu w atomie wodoropodobnym stany elektronu analizujemy w bazie $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$. Przyjmijmy, że chcemy rozważyć oddziaływanie spin-orbita, którego energia (hamiltonian) jest postaci $V_{SL} = V_1(r) \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$, gdzie $V_1(r)$ jest pewną funkcją odległości elektronu od jądra, zaś $\vec{\mathbf{L}}$ oraz $\vec{\mathbf{S}}$ to odpowiednio operatory orbitalnego momentu pędu i spinowego momentu pędu. Dlaczego w tym przypadku musimy przejść do bazy stanów $|n, l, s, J, M\rangle$? Innymi słowy, dlaczego wprowadzamy operator całkowitego momentu pędu $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$? Odpowiedź uzasadnić i przedyskutować.

50.7 Ruch w polach elektromagnetycznych

Zadanie 7.1. (Równanie ciągłości prądu prawdopodobieństwa w polu elektromagnetycznym, nr. 100)

Hamiltonian cząstki bezspinowej o masie m i ładunku q w polu elektromagnetycznym opisywanym potencjałami $(\vec{\mathbf{A}}, \phi)$ ma postać

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{i\hbar q}{2m} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{q^2}{2m} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi$$

Udowodnić, że gęstość prawdopodobieństwa $\rho = \psi\psi^*$ i gęstość prądu prawdopodobieństwa spełniają równanie ciągłości

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\mathbf{j}} = 0 \quad \text{gdzie} \quad \vec{\mathbf{j}} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \psi \psi^*$$

Uwaga. Rozwiążanie zadania można znaleźć w skrypcie.

Zadanie 7.2. (Niezmienniczość gęstości i prądu prawdopodobieństwa przy transformacji cechowania, nr. 101)

Transformacja cechowania potencjałów polega na dokonaniu zamian

$$\vec{\mathbf{A}} \longrightarrow \vec{\mathbf{A}}' = \vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t), \quad \phi \longrightarrow \phi' = \phi + \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

Wykazać, że gęstość i prąd prawdopodobieństwa są niezmienne względem transformacji cechowania potencjałów jeśli wraz ze zmianą potencjałów dokonujemy zmiany (cechowania) funkcji falowej

$$\psi \longrightarrow \psi' = \exp \left[i \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right]$$

gdzie $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}})$ jest funkcją falową badanej cząstki.

Uwaga. Rozwiążanie zadania można znaleźć w skrypcie.

Zadanie 7.3. (Niezmienniczość r. Schrödingera przy transformacji cechowania, nr. 102)

Rozważając hamiltonian

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{q}{m} \vec{\mathbf{A}} \cdot \vec{\mathbf{p}} + \frac{i\hbar q}{2m} \operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} + \frac{q^2}{2m} \vec{\mathbf{A}}^2 + q\phi$$

dokonać jego transformacji wynikającej z transformacji cechowania potencjałów według wzorów

$$\vec{\mathbf{A}} \longrightarrow \vec{\mathbf{A}}' = \vec{\mathbf{A}} + \nabla \chi(\vec{\mathbf{r}}, t), \quad \phi \longrightarrow \phi' = \phi + \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t)$$

Sprawdzić, że równanie Schrödingera dla nowego hamiltonianu i dla nowej funkcji falowej

$$\psi \longrightarrow \psi' = \exp \left[i \frac{q}{\hbar} \chi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right]$$

redukuje się do postaci sprzed cechowania. Fakt ten oznacza, że równanie Schrödingera jest niezmiennicze względem transformacji cechowania potencjałów.

Uwaga. Rozwiążanie zadania można znaleźć w skrypcie.

Zadanie 7.4. (Cząstka swobodna w stałym polu \vec{B} . Poziomy Landau'a. Nr. 103)

Zbadać funkcje falowe i poziomy energetyczne swobodnej cząstki o masie m i ładunku q poruszającej się w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji $\vec{B} = (0, 0, B)$.

Wskazówka. Wybrać potencjał wektorowy w postaci $\vec{A} = (-yB, 0, 0)$. Trzeba jednak (krótko) omówić taki wybór.

Zadanie 7.5. (Cząstka swobodna w stałych polu \vec{B} i \vec{E} . Nr. 103.A)

Zbadać funkcje falowe i poziomy energetyczne swobodnej cząstki o masie m i ładunku q poruszającej się w polach magnetycznym o indukcji $\vec{B} = (0, 0, B)$ i elektrycznym \vec{E} . Pola są jednorodne i wzajemnie prostopadłe

Wskazówka. Wybrać potencjał wektorowy w postaci $\vec{A} = (-yB, 0, 0)$ i skalarny $\phi = -yE$. Trzeba jednak (krótko) omówić taki wybór.

50.8 Spin 1/2

Zadanie 8.1. (Relacje komutacyjne dla spinu 1/2, nr. 104)

Udowodnić reguły komutacyjne dla składowych operatora spinu 1/2

A.) $[S_{\pm}, S_1] = \pm \hbar S_3,$

B.) $[S_{\pm}, S_2] = i\hbar S_3,$

C.) $[S_{\pm}, S_3] = \mp \hbar S_{\pm},$

D.) $[S_+, S_-] = 2\hbar S_3,$

W powyższych relacjach $S_{\pm} = S_1 \pm i S_2$.

Zadanie 8.2. (Własności operatora spinu 1/2, nr. 105)

Niech $\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$ oznacza operator spinu 1/2. Korzystając z własności macierzy Pauliego

$$\sigma_j \sigma_k = \delta_{jk} + i\epsilon_{jkm} \sigma_m, \quad j, k, m = 1, 2, 3,$$

a nie z jawnego reprezentacji macierzowej, udowodnić następujące relacje

A.) $S_+^2 = S_-^2 = 0$,

F.) $S_1 S_- = \frac{1}{4}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar S_3$,

B.) $S_\pm S_\mp = \hbar \left(\frac{1}{2}\hbar \pm S_3 \right)$,

G.) $S_3 S_+ = \frac{1}{2}\hbar S_+$,

C.) $S_+ S_1 = \frac{1}{4}\hbar^2 + \frac{1}{2}\hbar S_3$,

H.) $S_3 S_- = -\frac{1}{2}\hbar S_-$,

D.) $S_1 S_+ = \frac{1}{4}\hbar^2 - \frac{1}{2}\hbar S_3$,

I.) $S_+ S_3 = -\frac{1}{2}\hbar S_+$,

E.) $S_- S_1 = \frac{1}{4}\hbar^2 - \frac{1}{2}\hbar S_3$,

J.) $S_- S_3 = \frac{1}{2}\hbar S_-$,

Zadanie 8.3. (Spin 1/2 przy obrotach, nr. 106)

Kierunek w przestrzeni jest wyznaczony przez wektor jednostkowy \vec{n} określony przez katy sferyczne θ oraz φ

$$\vec{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta).$$

Operator spinu zrzutowany na kierunek \vec{n} definiujemy jako iloczyn skalarny $S_{\vec{n}} = \vec{S} \cdot \vec{n}$.

A.) Znaleźć wartości własne operatora $S_{\vec{n}}$.

B.) Udoswodnić, że wektory własne operatora $S_{\vec{n}}$ są postaci

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} \exp\left(-\frac{1}{2}i\varphi\right) \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \\ \exp\left(\frac{1}{2}i\varphi\right) \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} -\exp\left(-\frac{1}{2}i\varphi\right) \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \\ \exp\left(\frac{1}{2}i\varphi\right) \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \end{pmatrix}.$$

C.) Jakie jest prawdopodobieństwo tego, że dla elektronu w stanie $|\psi_1\rangle$ w wyniku pomiaru składowej z -etowej spinu otrzymamy wartość $\frac{1}{2}\hbar$? A dla drugiego stanu $|\psi_2\rangle$?

D.) Jakie są (ile wynoszą) wartości oczekiwane z -etowej składowej spinu elektronu znajdującego się w stanach własnych operatora $S_{\vec{n}}$.

50.9 Stacjonarny rachunek zaburzeń. Metoda wariacyjna

Zadanie 9.1. (Zaburzenie w układzie trójpoziomowym, nr. 107))

Hamiltonian pewnego układu fizycznego jest dany macierzą

$$\hat{H} = E \begin{pmatrix} 1 & \lambda a & \lambda b^* \\ \lambda a^* & 2 & \lambda c^* \\ \lambda b & \lambda c & 0 \end{pmatrix}$$

Gdzie E jednostka energii, a , b oraz c są ustalonymi liczbami zespolonymi, λ to mały parametr rzeczywisty. Parametr λ jest ponadto związany z pewnym zewnętrznym zaburzeniem (oddziaływaniem).

- A.) Podać postać hamiltonianu niezaburzonego H_0 opisującego układ, gdy brak zaburzenia).
- B.) Znaleźć dopuszczalne energie układu niezaburzonego. (energie własne hamiltonianu H_0).
- C.) Podać odpowiednie (unormowane) stany własne (wektory własne H_0).
- D.) Omówić degenerację dla otrzymanych stanów.
- E.) Znaleźć poprawki do energii wszystkich poziomów energetycznych układu połączeniu zaburzenia. Ograniczyć się do pierwszego i drugiego rzędu rachunku zaburzeń.

Zadanie 9.2. (Rotator płaski, nr. 108)

Rotator płaski ma moment bezwładności I . Nazwa "płaski" wynika stąd, że obraca się on w jednej płaszczyźnie. Rozważając rotator płaski, odpowiedzieć na następujące pytania:

- A.) Jaka jest postać hamiltonianu ? Rotator jest swobodny – nie oddziałuje z niczym.
- B.) Ile wynoszą energie własne ?
- C.) Jaka jest degeneracja jego poziomów energetycznych?
- D.) Podać odpowiednie (unormowane) stany własne – funkcje własne hamiltonianu.

Rotator taki obdarzono elektrycznym momentem dipolowym \vec{d} i umieścicono w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu \vec{E} .

- E.) Zbadać poprawki do energii rotatora w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.
- F.) Znaleźć poprawki do energii w drugim rzędzie rachunku zaburzeń.
- G.) Czy degeneracja zostanie usunięta w wyniku działania zaburzenia ?
- H.) Skonstruować stany własne (funkcje falowe) przy uwzględnieniu poprawek pierwszego rzędu.

Wskazówki.

1. Rozważyć ruch rotatora płaskiego w płaszczyźnie xy .
2. Przyjąć, że jednorodne pole elektryczne jest skierowane wzdłuż osi x .
3. Moment dipolowy rotatora jest zgodny z jego ustawieniem. a więc także leży zawsze w jednej płaszczyźnie, tj. w płaszczyźnie xy .

Zadanie 9.3. (Rotator przestrzenny w polu elektrycznym, nr. 109)

Rotator przestrzenny jest opisywany przez hamiltonian (niezaburzony)

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

gdzie \vec{L} jest operatorem momentu pędu, zaś I to moment bezwładności rotatora.

- A.) Podać funkcje własne i odpowiednie energie własne dla niezaburzonego rotatora.
- B.) Rotator obdarzone elektrycznym momentem dipolowym \vec{d} i umieszczono w stałym, jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{\mathcal{E}}$. Jako zaburzenie przyjąć energię oddziaływania $\hat{V} = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}$. Obliczyć poprawki do energii w drugim rzędzie, a do funkcji falowych w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Rozważyć tylko stan podstawowy rotatora.

Zadanie 9.4. (Efekt Starka dla oscylatora harmonicznego, nr. 110)

Obliczyć poprawkę pierwszego i drugiego rzędu do energii n -tego stanu energetycznego $E_n^{(0)} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω , gdy energia oddziaływania (zaburzenia) ma postać

$$V = -q\mathcal{E}x, \quad \text{gdzie } q, \mathcal{E} \text{ - stałe rzeczywiste.}$$

Wskazówki:

1. Ortonormalne funkcje falowe n -tego stanu

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{H_n(x\sqrt{\alpha})}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right), \quad \text{gdzie } \alpha = \frac{m\omega}{\hbar}.$$

2. Wielomiany Hermite'a mają następujące własności

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_k(x) = \sqrt{\pi} \cdot 2^n n! \delta_{nk}.$$

Zadanie 9.5. (Efekt Starka dla oscylatora harmonicznego, nr. 110.A)

Obliczyć poprawkę pierwszego i drugiego rzędu do energii n -tego stanu energetycznego $E_n^{(0)} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ oscylatora harmonicznego o masie m i częstości ω , gdy energia oddziaływania (zaburzenia) ma postać

$$V = -q\mathcal{E}x, \quad \text{gdzie } q, \mathcal{E} \text{ - stałe rzeczywiste.}$$

Jest to tzw. efekt Starka dla oscylatora. Oscylator ma dodatkowo ładunek q i znajduje się w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E} = (\mathcal{E}, \mathcal{E}, 0)$.

Przy rozwiązywaniu zadania należy konsekwentnie posługiwać się operatorami anihilacji i kreacji, które wiążą się (dla oscylatora) z operatorami położenia i pędu w następujący sposób:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad \text{oraz} \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a - a^\dagger).$$

Kroki rozumowania omówić, odwołując się do własności operatorów anihilacji i kreacji. Własności te uważamy za znane – nie trzeba ich omawiać ani wyprowadzać – jedynie podać te z których się korzysta.

Zadanie 9.6. (Oscylator – zaburzenie anharmoniczne, nr. 111)

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń obliczyć poprawkę do energii stanu podstawowego oscylatora harmonicznego wywołaną dodatkowym członem anharmonicznym: $V(x) = ax^3 + bx^4 + cx^5$. Wiadomo, że funkcja własna hamiltonianu niezaburzonego odpowiadająca stanowi podstawowemu ma postać

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right).$$

Skorzystać z własności funkcji własnych oscylatora harmonicznego. Funkcje własne oscylatora zapisujemy (posługując się zmienną $\xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}$) w postaci

$$\psi_n(\xi) = A_n \exp \left(-\frac{1}{2}\xi^2 \right) H_n(\xi),$$

gdzie

$$A_n = \sqrt{\frac{1}{n!2^n\sqrt{\pi}}}, \quad \text{oraz} \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \psi_n^*(\xi) \psi_m(\xi) = \delta_{nm}.$$

Dalej, można zaburzenie wyrazić w zmiennej ξ i skorzystać z relacji rekurencyjnej spełnianej przez funkcje własne

$$\xi \psi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(\xi)$$

Zadanie 9.7. (Oscylator – zaburzenie anharmoniczne, nr. 112)

Oscylator harmoniczny został zaburzony w sposób anharmoniczny, co opisujemy dodając do hamiltonianu oscylatora człon bx^4 . Obliczyć w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki do energii $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$.

Skorzystać z faktu, że operatory położenia i pędu dla oscylatora harmonicznego wyrażają się przez operatory anihilacji i kreacji

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

Zadanie 9.8. (Promień jądra $R > 0$ – poprawki do energii stanu $1s$ atomu, nr. 113)

Elektrostatyczny potencjał jednorodnie naładowanej kuli o promieniu R ma charakter

radialny i wynosi

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right) & r \leq R, \\ \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} & r \geq R, \end{cases}$$

gdzie Q jest całkowitym (dodatnim) ładunkiem umieszczonym na kuli.

Obliczyć w rachunku zaburzeń poprawkę do energii stanu podstawowego atomu wodoropodobnego, jeżeli przyjąć, że jądro atomowe jest kulą o promieniu R i ładunku Ze .

Wskazówki.

1. Funkcja falowa stanu podstawowego atomu wodoropodobnego

$$u_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right)$$

2. Całkowanie przy obliczaniu elementów macierzowych można uprościć, bowiem promień jądra $R \ll a_0$, więc $\exp(-Zr/a_0) \approx 1$, co zachodzi dla $r \leq R$.

Zadanie 9.9. (Atom w silnym polu elektrycznym. Efekt Starka, nr. 114)

Atom wodoru umieszczono w silnym, jednorodnym polu elektrycznym.

- Jakie znaczenie ma założenie, że pole elektryczne jest silne?
- Wypisać hamiltonian dla tego atomu, jeśli pole elektryczne $\vec{\mathcal{E}} = \vec{e}_z \mathcal{E}$. Atom można uznać za dipol elektryczny o momencie $\vec{d} = e\vec{r}$.
- W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń zbadać poprawki do energii stanu podstawowego $n = 1$. Omówić problem degeneracji.
- W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń zbadać poprawki do energii pierwszego stanu wzbudzonego $n = 2$. Omówić problem degeneracji w sposób jakościowy (tj. bez obliczania poprawek do funkcji falowych).
- Znaleźć funkcje falowe (o ile to jest możliwe) dla stanów zaburzonych

Wskazówki. Funkcje falowe φ_{nlm} dla kilku pierwszych stanów atomu wodoru są postaci

$$\begin{aligned}\varphi_{100}(\vec{r}) &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ \varphi_{200}(\vec{r}) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ \varphi_{21+1}(\vec{r}) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0 \sqrt{3}} \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \left[-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \right] \\ \varphi_{210}(\vec{r}) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0 \sqrt{3}} \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \left[\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right] \\ \varphi_{21-1}(\vec{r}) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0 \sqrt{3}} \exp \left(-\frac{Zr}{2a_0} \right) \left[\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta \right]\end{aligned}$$

gdzie $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, to promień Bohra, zaś μ to masa zredukowana elektronu.

Zadanie 9.10. (Metoda wariacyjna. Atom wodoru, nr. 115)

Oszacować metodą wariacyjną energię stanu podstawowego atomu wodoru. Jako funkcję próbna użyć

$$\psi(\lambda, r) = A \exp \left(-\frac{\lambda r}{a} \right)$$

Wskazówka. Całka pomocnicza (z tablic całek oznaczonych):

$$\int_0^\infty dx x^n \exp(-ax) = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}} = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

Zadanie 9.11. (Metoda wariacyjna. Przykład jednowymiarowy, nr. 116)

Oszacować metodą wariacyjną energię stanu podstawowego cząstki o masie μ , poruszającej się w jednowymiarowym polu o potencjale

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{dla } x \leq 0 \\ kx & \text{dla } x > 0 \end{cases}$$

gdzie stała $k > 0$. Jako funkcję próbna użyć

$$\psi(\lambda, x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x \leq 0 \\ Ax \exp(-\lambda x) & \text{dla } x > 0 \end{cases}$$

50.10 Rachunek zaburzeń z czasem

Zadanie 10.1. (Zaburzenie stałe w czasie, nr. 117)

Pewien układ fizyczny jest opisany hamiltonianem \hat{H}_0 (niezaburzonym), który ma stany i wartości własne spełniające relację

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad \text{gdzie } E_n \in \mathbb{R}.$$

Układ ten poddano działaniu zmiennego w czasie zaburzenia

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \hat{W}_0 & 0 \leq t \leq T, \\ 0 & t > T. \end{cases}$$

Obliczyć prawdopodobieństwo (w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń zależnego od czasu) tego, że w czasie $t \geq T$ układ przejdzie ze stanu początkowego $|\psi_n\rangle$ do stanu $|\psi_k\rangle$ – innego stanu własnego hamiltonianu \hat{H}_0 .

Zadanie 10.2. (Podstawy rachunku zaburzeń z czasem, nr. 118)

Równanie Schrödingera z zależnym od czasu zaburzeniem ma postać

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle$$

Postulujemy rozwiązanie w postaci

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha}^{(0)} t\right) |\varphi_{\alpha}\rangle$$

gdzie $E_{\alpha}^{(0)}$ oraz $|\varphi_{\alpha}\rangle$ są energiami i stanami własnymi niezaburzonego hamiltonianu.

Wyprowadzić równanie dla amplitud $C_{\alpha}(t)$ równoważne równaniu Schrödingera. Omówić jak dalej można wprowadzić rachunek zaburzeń zależny od czasu.

Zadanie 10.3. (Oscylator harmoniczny w kondensatorze, nr. 119)

Jednowymiarowy oscylator harmoniczny ma częstotliwość ω , masę m oraz ładunek q . Oscylator ten umieszczono w zależnym od czasu polu elektrycznym

$$\mathcal{E}(t) = \frac{\mathcal{E}_0}{\pi} \frac{\tau}{t^2 + \tau^2}, \quad \text{gdzie } \tau > 0.$$

Przyjmujemy, że w chwili początkowej $t_0 = -\infty$ oscylator znajdował się w stanie własnym hamiltonianu niezaburzonego, opisanym funkcją falową $\psi_n(x)$ (a więc w n -tym stanie własnym energii).

Oddziaływanie cząstki oscylatora z polem uznajemy za zależne od czasu zaburzenie, można przy tym założyć, że oscylator zachowuje się jak dipol elektryczny. Zakładamy także stosownalność rachunku zaburzeń dla nieskończonie długiego przedziału czasu. W

pierwszym rzędzie zależnego od czasu rachunku zaburzeń obliczyć prawdopodobieństwo przejścia oscylatora do stanu $\psi_k(x) \neq \psi_n(x)$ przy $t \rightarrow \infty$. Omówić uzyskany wynik.

Wskazówki. Aby przyspieszyć obliczenia wykorzystać następujące relacje.

1. Do obliczeń wykorzystać element macierzowy

$$\langle \psi_k | \hat{x} | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n+1} \delta_{k,n+1} + \sqrt{n} \delta_{k,n-1} \right).$$

2. Podaną całkę można obliczyć przez residua, tu jednak podany jest gotowy wynik:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt' \frac{\tau}{t^2 + \tau^2} e^{i\omega t'} = \pi \exp(-|\omega|\tau).$$

Zadanie 10.4. (Atom wodoropodobny w kondensatorze, nr. 120)

Atom wodoru ($Z = 1$) umieszczono wewnątrz kondensatora, w którym w chwili początkowej $t_0 = 0$ włączono jednorodne pole elektryczne. Pole to zmienia się w czasie według zależności

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp(-\gamma t), \quad \gamma > 0, \quad t \geq t_0.$$

gdzie $\vec{\mathcal{E}}_0$ jest pewną amplitudą początkową, zaś γ informuje o czasie zaniku pola.

Obliczyć (za pomocą rachunku zaburzeń zależnego od czasu) prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu podstawowego $\psi_{100m_s}(\vec{r}) = \langle r, \theta, \varphi | n = 1, l = 0, m = 0, m_s \rangle$ do pierwszego stanu wzbudzonego $\psi_{2lmm'_s}(\vec{r}) = \langle r, \theta, \varphi | n = 2, l, m, m'_s \rangle$. Dla jakich liczb kwantowych l, m, m'_s charakteryzujących stan końcowy takie przejście jest możliwe.

Wskazówki.

1. W przybliżeniu dipolowym oddziaływanie ma postać $V(t) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$. Przyjąć, że pole wewnątrz kondensatora jest skierowane wzdłuż osi z .
2. Funkcje radialne mają postać

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right),$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right),$$

$$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right),$$

3. Natomiast harmoniki sferyczne to

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta,$$

4. Całka oznaczona

$$\int dx x^n \exp(-a x) = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 10.5. (Atom wodoropodobny w kondensatorze, nr. 121)

Atom wodoru znajdujący się między okładkami kondensatora, w dalekiej przeszłości był w stanie podstawowym. Włączono jednorodne pole elektryczne (wewnątrz kondensatora) o przebiegu czasowym

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)$$

W najniższym rzędzie rachunku zaburzeń obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia atomu w dalekiej przyszłości, w stanie $2s$, a także w każdym ze stanów podpowłoki $2p$. Przyjąć, że atom zachowuje się jak dipol elektryczny (stosujemy przybliżenie dipolowe). Przedyskutować cel zadania, sposób i kolejne kroki rozwiązania.

Wskazówki.

1. Pierwsze funkcje radialne dla atomu wodoru

$$R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a}\right),$$

$$R_{2,0}(r) = 2\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right),$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{2a}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right).$$

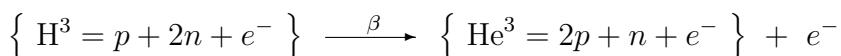
2. Całka oznaczona

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-px^2 + qx) = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \exp\left(\frac{q^2}{4p}\right).$$

50.11 Inne

Zadanie 11.1. (Rozpad β atomu trytu na atom helu, nr. 122)

Atom trytu H^3 ulega (jądrowej) przemianie β i przechodzi w atom helu He^3



gdzie p i n oznaczają odpowiednio protony i neutrony, zaś e^- elektron. Elektron pochodzący z przemiany neutronu w proton jest wyemitowany na zewnątrz. Proces ten jest bardzo szybki – w skali atomowej praktycznie natychmiastowy.



Zakładając, że atom trytu był w chwili emisji w stanie $1s$, obliczyć prawdopodobieństwo tego, że atom helu znajdzie się w stanie $1s$, lub $2s$, lub $2p$. Czy prawdopodobieństwa te sumują się do jedynki? Uzasadnić odpowiedź.

Wskazówki.

1. Funkcje radialne atomu wodoropodobnego mają postać

$$R_{10}(r) = 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right),$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Z^3}{2a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right).$$

2. Całka oznaczona znana z tablic

$$\int dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 11.2. (Funkcje operatorowe, nr. B.1)

Wyrazić funkcję operatorową

$$F(\sigma_y) = \exp(i\alpha\sigma_y), \quad \text{gdzie } \alpha \in \mathbb{R}, \quad \text{oraz} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

w prostej postaci, to jest jako macierz o wymiarze 2×2 ze współczynnikami zespolonymi.

Zadanie 11.3. (Potencjał jednowymiarowy $V(x) = V_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$, nr. B.2)

Cząstka o masie m porusza się w jednowymiarowym polu o energii potencjalnej

$$V(x) = V_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}),$$

gdzie V_0 oraz α to rzeczywiste stałe dodatnie.

- A.) Przedyskutować przebieg funkcji $V(x)$ i sporządzić jej wykres.
 B.) Wybierając nową zmienną $y = e^{-\alpha x}$ skonstruować odpowiednie (stacjonarne) równanie Schrödingera

$$y^2 \frac{d^2\psi(y)}{dy^2} + y \frac{d\psi(y)}{dy} - \beta^2(y^2 - 2y)\psi(y) + \mathcal{E}\psi(y) = 0,$$

gdzie wprowadzono oznaczenia

$$\beta = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2\alpha^2}} \quad \text{oraz} \quad \mathcal{E} = \frac{2mE}{\hbar^2\alpha^2}.$$

- C.) Przedyskutować zachowanie asymptotyczne. Pokazać, że dla $y \rightarrow \infty$ funkcja falowa zachowuje się jak $\psi(y) \approx e^{-\beta y}$. Natomiast dla $y \rightarrow 0$ mamy $\psi(y) \approx y^{\pm\sqrt{-\mathcal{E}}}$,
 D.) Ograniczyć analizę do stanów związanych, dla których energia cząstki $E < 0$. Wówczas $\mathcal{E} = -\lambda^2$, przy czym $\lambda = \sqrt{2m|E|/(\hbar^2\alpha^2)}$.

E.) Szukać rozwiązań równania Schrödingera w postaci $\psi(y) = y^\lambda e^{-\beta y} f(y)$.

(Czemu odrzucamy rozwiązanie proporcjonalne do $y^{-\lambda}$?).

F.) Zbudować równanie dla funkcji $f(y)$

$$y^2 \frac{d^2 f(y)}{dy^2} + [(2\lambda + 1)y - 2\beta y^2] \frac{df(y)}{dy} + 2\beta y \left(\beta - \frac{1}{2} - \lambda\right) f(y) = 0,$$

Szukać jego rozwiązań za pomocą rozwinięcia w szereg. Prowadzi to do warunku rekurencyjnego

$$a_{n+1} = 2\beta \frac{n + \lambda + \frac{1}{2} - \beta}{(n+1)(2\lambda + n + 1)} a_n$$

Jak wyznaczamy stałą a_0 .

G.) Przedyskutować konieczność urywania się szeregu. Z warunku na urywanie się szeregu

$$n + \lambda - \beta + \frac{1}{2} = 0, \quad \text{gdzie } n \in \mathbb{N},$$

otrzymać warunek istnienia stanów związkanych. Przedyskutować liczbę stanów związkanych mogących istnieć w badanej jamie potencjału.

H.) Z warunku na urywanie się szeregu otrzymać warunek kwantowania energii

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left[\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 \alpha^2}} - \left(n + \frac{1}{2}\right) \right]^2$$

I.) Wracając do zmiennej x wypisać i omówić funkcje falowe.

Zadanie 11.4. (Potencjał jednowymiarowy $V(x) = V_0(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x})$, nr. B.3)

W poprzednim zadaniu założyć, że w studni potencjalnej jest bardzo wiele poziomów związkanych, to znaczy spełniony jest warunek

$$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 \alpha^2}} \gg 1.$$

Przedyskutować (w przybliżeniu) energie kilku najniżej położonych stanów, to jest stanów dla których liczba kwantowa n jest niewiele większa od jedności. Zestawić uzyskane wyniki z rezultatami dotyczącymi oscylatora harmonicznego.

Zadanie 11.5. (Elementy macierzowe \hat{x}^2 oraz \hat{p}^2 dla oscylatora harmonicznego, nr. B.4))

Rozważamy kwantowo-mechaniczny (jednowymiarowy) oscylator harmoniczny. W czasie ćwiczeń podano, że element macierzowy kwadratu operatora położenia ma postać

$$\langle k | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \delta_{k,n} + \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \delta_{k,n-2} + \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \delta_{k,n+2} \right],$$

zaś element macierzowy kwadratu operatora pędu to

$$\langle k | \hat{p}^2 | n \rangle = m\omega\hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \delta_{k,n} - \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \delta_{k,n-2} - \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \delta_{k,n+2} \right].$$

Przeprowadzić pełne rachunki prowadzące do powyższych rezultatów.

Zadanie 11.6. (Wartości oczekiwane i dyspersja energii dla stanu superponowanego, nr. B.5)

Niech funkcje falowe $\varphi_1(\vec{r})$ oraz $\varphi_2(\vec{r})$ będą funkcjami własnymi hamiltonianu pewnego układu fizycznego

$$\hat{H}\varphi_k(\vec{r}) = E_k \varphi_k(\vec{r}), \quad k = 1, 2, \quad E_1 \neq E_2.$$

Funkcje te są ortonormalne, tj. $\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk}$. Niech teraz funkcja falowa opisująca stan układu będzie superpozycją

$$\psi(\vec{r}, t) = \beta_1 e^{-i\omega_1 t} \varphi_1(\vec{r}) + \beta_2 e^{-i\omega_2 t} \varphi_2(\vec{r}),$$

gdzie $\omega_k = E_k/\hbar$, zaś (w ogólności zespolone) współczynniki spełniają warunek $|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1$.

- A.) Zbadać i przedyskutować normowanie funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$.
- B.) Jakie wyniki będą dawać pojedyncze pomiary energii układu, jeśli jest on przygotowany w stanie opisywanym przez funkcję falową $\psi(\vec{r}, t)$.
- C.) Obliczyć $\langle E \rangle$ – wartość oczekiwana energii uzyskaną w długiej serii pomiarów.
- D.) Obliczyć $\sigma^2(E)$ – odpowiednią dyspersję energii.
- E.) Kiedy dyspersja $\sigma^2(E) = 0$?

Zadanie 11.7. (Znikanie wartości oczekiwanych pędu, nr. B.6)

Hamiltonian cząstki o masie m jest postaci

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

gdzie $V(x)$ jest dowolną (oczywiście sensowną fizycznie) funkcją opisującą energię potencjalną cząstki.

Niech cząstka znajduje się w stanie opisanym funkcją falową $\varphi_n(x)$, która jest funkcją własną hamiltonianu, tj. $H\varphi_n(x) = E_n\varphi_n(x)$. Udowodnić, że wartość oczekiwana pędu

$$\langle p \rangle_n = \langle \varphi_n | \hat{p} | \varphi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \varphi_n(x)$$

jest równa zeru, tj. $\langle p \rangle = 0$.

Zadanie 11.8. (Superpozycja stanów atomu wodoropodobnego, nr. B.7)

Elektron w atomie wodoropodobnym znajduje się w stanie kwantowo-mechanicznym opisywanym unormowaną funkcją falową

$$\psi(\vec{r}) = \frac{3}{5} R_{32}(r) Y_{2,0}(\theta, \varphi) \chi_{(+)} - \frac{4}{5} R_{32}(r) Y_{2,+2}(\theta, \varphi) \chi_{(+)}$$

przy czym radialna funkcja falowa i harmoniki sferyczne dane są wzorami

$$R_{32}(r) = \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{4}{81\sqrt{30}}\right) \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a}\right)$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \exp(\pm 2i\varphi) \sin^2 \theta$$

natomiast $\chi_{(\pm)}$ są unormowanymi spinowymi funkcjami własnymi, przy czym $\chi_{(+)}$ odpowiada rzutowi spinu na osz z równemu $+\frac{1}{2}\hbar$, a $\chi_{(-)}$ rzutowi $-\frac{1}{2}\hbar$.

- A. Przedyskutować energię elektronu i stan kwantowo-mechaniczny, w którym się on znajduje.
- B. Obliczyć średnią odległość elektronu od jądra atomowego.
- C. Ile wynosi wartość oczekiwana $\langle \vec{L}^2 \rangle$ kwadratu orbitalnego momentu pędu.
- D. Ile wynosi wartość oczekiwana $\langle \hat{L}_z \rangle$ rzutu momentu pędu elektronu na osz z . Odpowiedź uzasadnić.
- E. Jakie są dozwolone wartości całkowitego momentu pędu $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ i jego rzutu na osz z .
- F. Obliczyć wartość oczekiwana $\langle \hat{J}_z \rangle$ rzutu całkowitego momentu pędu na osz z .
- G. Czy obliczona wartość $\langle \hat{J}_z \rangle$ musi być równa jednej z dozwolonych wartości rzutu J_z . Odpowiedź dobrze uzasadnić.

Wskazówka.

$$\int_0^\infty dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Zadanie 11.9. (Przykład zastosowania zasady nieoznaczoności, nr. B.8)

Dane są następujące operatory:

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

oraz stan pewnego dwuwymiarowego układu kwantowo-mechanicznego

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

- A.) Czy podane macierze są hermitowskie. Odpowiedź uzasadnić.
 B.) Czy stan $|\psi\rangle$ jest unormowany. Odpowiedź uzasadnić.
 C.) Zbadać, czy prawdziwa jest zasada nieoznaczoności:

$$\sigma_x^2 \cdot \sigma_y^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle \psi | [\sigma_x, \sigma_y] | \psi \rangle \right|^2.$$

- D.) Jaki jest związek pomiędzy komutatorem $[\sigma_x, \sigma_y]$ a macierzą σ_z .

Wskazówka. Skorzystać, z faktu, że

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \hat{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

Zadanie 11.10. (Wzbudzenie kulombowskie atomu, nr. B.9)

Naładowana cząstka (traktowana jako obiekt klasyczny) przelatuje obok atomu, który ulega wzbudzeniu pod wpływem zmiennego pola elektrycznego. Ruch cząstki uważamy (w przybliżeniu) za jednostajny, prostoliniowy i szybki (czas przelotu cząstki jest znacznie krótszy od charakterystycznych czasów atomowych).

W przybliżeniu dipolowym podać formułę na prawdopodobieństwo przejścia atomu ze stanu $|p\rangle$ do stanu $|k\rangle$. Jest to tzw. wzbudzenie kulombowskie atomu.

Zadanie 11.11.

Zadanie 11.12.

Zadanie 11.13.

Zadanie 11.14. (Cząstka w skończonej, symetrycznej studni potencjału)
 Cząstka o masie m znajduje się w symetrycznej, skończonej studni potencjału:

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

Obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząstki wewnątrz studni. Wykorzystać funkcje znalezione w trakcie ćwiczeń.

Zadanie 11.15. (Oscylator harmoniczny)

Znaleźć energie własne i odpowiednie funkcje własne dla standardowego kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego. Posłużyć się metodą konfluentnego równania hipergeometrycznego. Metoda ta jest przedstawiona w skrypcie, więc nie powinna sprawiać trudności.

Zadanie 11.16. (Pewne własności wielomianów Hermite'a)

Wielomiany Hermite'a definiujemy za pomocą wzoru Rodriguesa lub poprzez funkcję dworzącą

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad \text{lub} \quad e^{-s^2+2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x).$$

Korzystając z tych zależności udowodnić następujące relacje rekurencyjne

- A. $H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - \frac{d}{dx} H_n(x).$
- B. $\frac{d}{dx} H_n(x) = 2nH_{n-1}(x).$
- C. $H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x).$

Zadanie 11.17.

* * * * *

Część V

DODATKI MATEMATYCZNE

Dodatek A

Wielomiany Hermite'a i ich własności

A.1 Definicje

Funkcje specjalne, których szczególnym przypadkiem są wielomiany Hermite'a, można definiować na różne sposoby. Często jest to kwestia "smaku", czy też "gustu" matematycznego. Autor niniejszego tekstu jest zwolennikiem zdefiniowania wielomianów Hermite'a poprzez tak zwany wzór Rodriguesa

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad (\text{A.1})$$

który pozwala konstruktywnie obliczać kolejne wielomiany. Wykonując odpowiednie różniczkowania¹ dostajemy kolejno

$$H_0(x) = 1, \quad (\text{A.2a})$$

$$H_1(x) = 2x, \quad (\text{A.2b})$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2, \quad (\text{A.2c})$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x, \quad (\text{A.2d})$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12. \quad (\text{A.2e})$$

Wielomiany Hermite'a stopnia parzystego zawierają tylko parzyste potęgi argumentu. Analogicznie $H_n(\xi)$ – stopnia nieparzystego – zawierają jedynie potęgi nieparzyste.

Wykażemy teraz twierdzenie pomocnicze, które pozwoli nam zaproponować inną definicję wielomianów Hermite'a.

Twierdzenie A.1 *Prawdziwa jest następująca relacja różniczkowa*

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{-(x-s)^2} = (-1)^n \frac{d^n}{ds^n} e^{-(x-s)^2}, \quad (\text{A.3})$$

Dowód. Wynika z zasad różniczkowania funkcji złożonej. Rozważmy wielkość

$$\frac{d^n}{dy^n} \exp(-y^2). \quad (\text{A.4})$$

¹Polecamy czytelnikowi wykonać to, skądinąd proste, ćwiczenie z techniki różniczkowania.

Najpierw położmy $y = x - s$. Traktując x jako nową zmienną mamy

$$\frac{d}{dy} = \frac{d}{dx}. \quad (\text{A.5})$$

Stosując tę relację w (A.4) otrzymujemy lewą stronę tezy (A.3). Teraz pisząc $y = x - s$, za nową zmienną uznajemy s . Wówczas

$$\frac{d}{dy} = (-1) \frac{d}{ds}, \quad (\text{A.6})$$

co po podstawieniu do (A.4) prowadzi do prawej strony tezy (A.3). ■

Poniższe twierdzenie można uznać za (inną) definicję wielomianów Hermite'a.

Twierdzenie A.2 *Funkcja $f_s(x) = \exp(-s^2 + 2sx)$ jest funkcją tworzącą wielomianów Hermite'a, w tym sensie, że*

$$e^{-s^2+2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x). \quad (\text{A.7})$$

Dowód. Wzór Rodriguesa (A.1) można zapisać tak

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left(\frac{d^n}{dx^n} e^{-(x-s)^2} \right)_{s=0}, \quad (\text{A.8})$$

gdzie s jest parametrem (rzeczywistym). Na mocy (A.3) mamy dalej

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left((-1)^n \frac{d^n}{ds^n} e^{-(x-s)^2} \right)_{s=0} = \left(\frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2+2sx} \right)_{s=0}, \quad (\text{A.9})$$

bowiem e^{-x^2} nie podlega różniczkowaniu względem s i skraca się. Z drugiej strony, dowolną funkcję zmiennej s można rozwiniąć w szereg Taylora

$$F(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \left(\frac{d^n F(s)}{ds^n} \right)_{s=0}. \quad (\text{A.10})$$

Zastosujmy to rozwinięcie do funkcji $F(s) = e^{-s^2+2sx}$. Wówczas

$$e^{-s^2+2sx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \left(\frac{d^n}{ds^n} e^{-s^2+2sx} \right)_{s=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x), \quad (\text{A.11})$$

gdzie w ostatnim kroku wyeliminowaliśmy (na mocy (A.9)) pochodną. ■

Na zakończenie powiedzmy, że uznanie relacji (A.1) lub (A.7) za definicję wielomianów Hermite'a jest raczej kwestią swobodnego wyboru.

A.2 Relacje rekurencyjne i równanie różniczkowe Hermite'a

Niektóre związki pomiędzy wielomianami Hermite'a przedstawimy w postaci krótkich lematów.

Lemat A.1 *Wielomiany Hermite'a spełniają relacje rekurencyjną*

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - \frac{d}{dx} H_n(x). \quad (\text{A.12})$$

Dowód. Różniczkujemy obustronnie wzór Rodriguesa (A.1) otrzymując

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} H_n(x) &= (-1)^n \frac{d}{dx} \left(e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \right) = (-1)^n \left[2x e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} + e^{x^2} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} e^{-x^2} \right] \\ &= 2xH_n(x) - H_{n+1}(x). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Stąd oczywiście wynika teza. ■

Lemat A.2 *Pochodna wielomianu Hermite'a wyraża się wzorem*

$$\frac{d}{dx} H_n(x) = 2nH_{n-1}(x). \quad (\text{A.14})$$

Dowód. Definicję funkcji tworzącej (A.7) różniczkujemy obustronnie względem x

$$\frac{d}{dx} e^{-s^2+2sx} = 2s e^{-s^2+2sx} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x), \quad (\text{A.15})$$

gdzie wyraz $n = 0$ po prawej znika, ponieważ $H_0(x) = 1$, więc $dH_0(x)/dx = 0$. Stosując (A.7) do drugiej z powyższych równości, mamy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{2s^{k+1}}{k!} H_k(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x). \quad (\text{A.16})$$

Po lewej zamieniamy indeks sumowania $k \rightarrow n = k + 1$, przy czym $n = 1, 2, \dots$ i otrzymujemy

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2s^n}{(n-1)!} H_{n-1}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x). \quad (\text{A.17})$$

Współczynniki przy tych samych potęgach zmiennej s muszą być równe, wobec tego

$$\frac{2}{(n-1)!} H_{n-1}(x) = \frac{1}{n!} \frac{d}{dx} H_n(x) \implies 2n H_{n-1}(x) = \frac{d}{dx} H_n(x), \quad (\text{A.18})$$

co kończy dowód. ■

Lemat A.3 *Wielomiany Hermite'a spełniają relacje rekurencyjną*

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x). \quad (\text{A.19})$$

Dowód. W formule rekurencyjnej (A.12) wykorzystujemy pochodną daną w (A.14), stąd powyższa teza. ■

Lemat A.4 *Równanie różniczkowe spełniane przez wielomiany Hermite'a ma postać (jest to tzw. równanie Hermite'a)*

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) + 2n H_n(x) = 0. \quad (\text{A.20})$$

Dowód. Weźmy relację rekurencyjną (A.12) i zróżniczkujmy

$$\frac{d}{dx} H_{n+1}(x) = 2H_n(x) + 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - \frac{d^2}{dx^2} H_n(x). \quad (\text{A.21})$$

Stąd wynika

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - 2H_n(x) = - \frac{d}{dx} H_{n+1}(x). \quad (\text{A.22})$$

Do wyrażenia po prawej stronie stosujemy relację (A.14) otrzymując

$$\frac{d^2}{dx^2} H_n(x) - 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - 2H_n(x) = - 2(n+1)H_n(x). \quad (\text{A.23})$$

Po uproszczeniu mamy tezę. ■

A.3 Całki z wielomianami Hermite'a

Wielomiany Hermite'a wchodzą do wielu całek spotykanych przy rozwiązywaniu różnorodnych zagadnień fizycznych, a szczególnie tych dotyczących kwantowo-mechanicznego oscylatora harmonicznego. Całki takie można znaleźć w bardziej zaawansowanych tablicach. Nie są to jednak całki powszechnie spotykane, więc warto prześledzić, jak można obliczyć niektóre z nich. W tym rozdziale skupimy się na przedstawieniu metody obliczania następujących całek

$$I_{kn}^{(p)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y^p e^{-y^2}. \quad (\text{A.24})$$

Posłużymy się dwukrotnie funkcją tworzącą wielomianów Hermite'a i zbadamy całkę pomocniczą

$$J(s, t, a) = \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-s^2+2sy} e^{-t^2+2ty} e^{2ay-y^2}, \quad (\text{A.25})$$

gdzie $s, t, a \in \mathbb{R}$ są parametrami. Przedstawiając funkcje wykładnicze za pomocą ich rozwinięć (A.7) dostajemy

$$\begin{aligned} J(s, t, a) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{k=0}^{\infty} \frac{s^k}{k!} H_k(y) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(y) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2a)^p}{p!} y^p e^{-y^2} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y^p e^{-y^2} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} I_{kn}^{(p)}. \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Trzeba obliczyć całkę J po lewej, a następnie wynik rozwiniąć w szereg. Porównując współczynniki rozwinięć przy odpowiednich potęgach parametrów s , t oraz a możemy później odczytać wartości całek $I_{kn}^{(p)}$. Przechodzimy więc do obliczeń całki pomocniczej J . Wykorzystując z określenia (A.25)

$$\begin{aligned} J(s, t, a) &= e^{-s^2-t^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2+2y(s+t+a)} \\ &= e^{-s^2-t^2+(s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2+2y(s+t+a)-(s+t+a)^2} \\ &= e^{-s^2-t^2+(s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left\{ -[y - (s+t+a)]^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

gdzie wykładnik przekształcaliśmy tak, aby doprowadzić go do pełnego kwadratu. Biorąc nową zmienną całkowania $z = y - (s + t + a)$, sprowadzamy pozostałą całkę do postaci "tablicowej" i otrzymujemy

$$J(s, t, a) = e^{-s^2-t^2+(s+t+a)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-z^2} = \sqrt{\pi} e^{a^2+2st+2sa+2ta} \quad (\text{A.28})$$

Uzyskane dla całki J wyrażenie rozwijamy w szereg

$$\begin{aligned} J(s, t, a) &= \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(a^2 + 2st + 2sa + 2ta)^m}{m!} \\ &= \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[2st + (a^2 + 2sa + 2ta)]^m}{m!} \\ &= \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{l=0}^m \binom{m}{l} (2st)^l (a^2 + 2sa + 2ta)^{m-l}, \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

gdzie w ostatnim kroku skorzystaliśmy z rozwinięcia dwumianowego.

Zestawmy teraz rozwinięcia (A.26) i (A.29) całki pomocniczej J

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{s^k t^n (2a)^p}{k! n! p!} I_{kn}^{(p)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} \sum_{l=0}^m \binom{m}{l} (2st)^l (a^2 + 2sa + 2ta)^{m-l}. \quad (\text{A.30})$$

Można by dalej ciągnąć ogólne rozważania i starać się porównywać współczynniki rozwinięć po obu stronach. Takie ogólne rachunki są jednak dość skomplikowane, poprzestaniamy więc na szczegółowym omówieniu dwóch przypadków szczególnych.

Przypadek $p = 0$

Rozważamy więc całkę

$$I_{kn}^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) e^{-y^2}, \quad (\text{A.31})$$

czyli tzw. całkę ortogonalizacyjną wielomianów Hermite'a. W tym przypadku, po lewej stronie wzoru (A.30) interesują nas jedynie te człony rozwinięcia, w których $p = 0$, czyli

takich, w których nie występuje parametr a . Wobec tego ten nie może on również występować w odpowiednich członach po stronie prawej. Możliwe to jest jedynie w tych wyrazach, w których $m = l$. Symbol dwumianowy daje wówczas 1 i możemy napisać

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} I_{kn}^{(0)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} (2st)^m \quad (\text{A.32})$$

Po prawej parametry s i t występują wyłącznie w tej samej potędze, a zatem po lewej zostają jedynie te wyrazy, w których $k = n$. Oznacza to, że

$$I_{kn}^{(0)} = I_{nn}^{(0)} \delta_{kn}. \quad (\text{A.33})$$

Stosując ten wynik w (A.32) otrzymujemy

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n t^n}{(n!)^2} I_{nn}^{(0)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} 2^m s^m t^m. \quad (\text{A.34})$$

Stąd już bez trudu odczytujemy wartość poszukiwanej całki

$$\frac{1}{(n!)^2} I_{nn}^{(0)} = \sqrt{\pi} \frac{2^n}{n!} \implies I_{nn}^{(0)} = 2^n n! \sqrt{\pi}. \quad (\text{A.35})$$

Łącząc formuły (A.31), (A.33) z powyższą, finalnie mamy

$$I_{kn}^{(0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) e^{-y^2} = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{kn}, \quad (\text{A.36})$$

co kończy obliczenia całki ortogonalizacyjnej wielomianów Hermite'a. Czasem mówi się, że wielomiany Hermite'a są ortogonalne na \mathbb{R} z wagą $\exp(-y^2)$.

Przypadek $p = 1$

Badamy teraz całkę

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y e^{-y^2}. \quad (\text{A.37})$$

Tym razem w relacji (A.30) powinniśmy po lewej wyodrębnić człony, w których $p = 1$, czyli z parametrem a w pierwszej potędze. A zatem po prawej także interesują nas składniki, w których występuje $a = a^1$. Człony takie odpowiadają więc przypadkowi, w którym $m - l = 1$. Zauważmy przy tym, że człon $m = 0$ nie może dać wkładu (bowiem wtedy także $l = 0$), zatem możemy go pominać, co więcej przyczyną od a^2 także jest nam niepotrzebny, więc i jego możemy także pominać. W ten sposób, dla $p = 1$ z (A.30) dostajemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} 2a I_{kn}^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{m!} \binom{m}{m-1} 2a (2st)^{m-1} (s+t). \quad (\text{A.38})$$

Czynnik $2a$ występujący po obu stronach się skraca, symbol dwumianowy jest równy m . Wobec tego

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} I_{kn}^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sqrt{\pi}}{(m-1)!} (2st)^{m-1} (s+t) = \sqrt{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2^m s^m t^m (s+t)}{m!}, \quad (\text{A.39})$$

gdzie w drugiej linii "przesunęliśmy" indeks sumacyjny. Rozpisując prawą stronę otrzymujemy

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} I_{kn}^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k \sqrt{\pi}}{k!} (s^{k+1} t^k + s^k t^{k+1}) \equiv \mathcal{P}. \quad (\text{A.40})$$

Aby odczytać współczynniki rozwinięcia, zajmiemy się odpowiednim przekształceniem prawej strony. Zauważmy, że można napisać $s^{k+1} = \sum_{n=0}^{\infty} s^n \delta_{n,k+1}$. Wobec tego

$$\mathcal{P} = \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} t^k \sum_{n=0}^{\infty} s^n \delta_{n,k+1} + \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} s^k \sum_{n=0}^{\infty} t^n \delta_{n,k+1} \quad (\text{A.41})$$

W pierwszej sumie zamieniamy nazwy indeksów sumowania $n \leftrightarrow k$, otrzymując

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} t^n s^k \delta_{k,n+1} + \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} s^k t^n \delta_{n,k+1} \\ &= \sqrt{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^k t^n}{k! n!} (2^n k! \delta_{k,n+1} + 2^k n! \delta_{n,k+1}) \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Ponieważ $\delta_{k,n+1} = \delta_{n,k-1}$, więc przyrównując lewą stronę (A.40) i prawą (A.42) mamy poszukiwane współczynniki rozwinięcia. A zatem

$$\begin{aligned} I_{kn}^{(1)} &= \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y e^{-y^2} = \sqrt{\pi} (2^n k! \delta_{k,n+1} + 2^k n! \delta_{k,n-1}) \\ &= \sqrt{\pi} [2^{k-1} k! \delta_{k,n+1} + 2^k (k+1)! \delta_{k,n-1}] \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

gdzie w drugiej linii skorzystaliśmy z własności delt Kroneckera. Całka $I_{kn}^{(1)}$ jest więc obliczona "do końca".

A.3.1 Inny sposób obliczania całek

Ponownie zajmiemy się całką

$$I_{kn}^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_n(y) y e^{-y^2}, \quad (\text{A.44})$$

i obliczymy ją posługując się zupełnie inną metodą. Występujący w obliczanej całce czynnik $y H_n(y)$ wyeliminujemy za pomocą relacji rekurencyjnej (A.19), która pozwala napisać $y H_n(y) = \frac{1}{2} H_{n+1}(y) + n H_{n-1}(y)$, co po wstawieniu do (A.44) daje

$$I_{kn}^{(1)} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_{n+1}(y) e^{-y^2} + n \int_{-\infty}^{\infty} dy H_k(y) H_{n-1}(y) e^{-y^2}. \quad (\text{A.45})$$

Wyrażenie to składa się z dwóch całek, przy czym każda z nich jest typu całki ortogonalizacyjnej (A.36), skąd wynika

$$I_{kn}^{(1)} = \frac{1}{2} \cdot 2^{n+1} (n+1)! \sqrt{\pi} \delta_{k,n+1} + n \cdot 2^{n-1} (n-1)! \sqrt{\pi} \delta_{k,n-1} \quad (\text{A.46})$$

Korzystając z własności deltu Kroneckera otrzymujemy

$$I_{kn}^{(1)} = \sqrt{\pi} \left[2^{k-1} k! \delta_{k,n+1} + 2^k (k+1)! \delta_{k,n-1} \right], \quad (\text{A.47})$$

co kończy obliczenia całki $I_{kn}^{(1)}$, bowiem mamy rezultat identyczny (A.43). Powyżej przedstawione obliczenia za pomocą funkcji tworzącej są nieco bardziej złożone niż te, w których korzystaliśmy z relacji rekurencyjnej dla wielomianów Hermite'a. Mimo to jednak, w wielu innych zastosowaniach, metoda funkcji tworzącej bywa niezwykle pożyteczna.

A.4 Inne określenie wielomianów Hermite'a

Jako definicję wielomianów Hermite'a przyjęliśmy wzór Rodriguesa (A.1). Wykażemy teraz pożyteczne twierdzenie, które przyda się w praktyce.

Twierdzenie A.3 *Wielomiany Hermite'a $H_n(y)$ można obliczać za pomocą formuły*

$$H_n(y) = \exp\left(\frac{1}{2} y^2\right) \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2} y^2\right). \quad (\text{A.48})$$

Dowód. Idea dowodu polega na wykazaniu, że tezę – powyższy przepis – można sprowadzić do wzoru Rodriguesa. Dowodzimy posługując się zasadą indukcji matematycznej. Dla $n = 0$ formuła (A.48) daje po prostu $H_0(y) = 1$, co jest zgodne z (A.2a). Pierwszy punkt dowodu przez indukcję jest gotowy. Tezę (A.48) przyjmujemy jako założenie indukcyjne dla pewnego $n > 0$ i badamy je dla $n + 1$. Wydzielając z $(n + 1)$ -szej potęgi operatora jeden czynnik piszemy

$$H_{n+1}(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy}\right) e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n e^{-\frac{1}{2}y^2}, \quad (\text{A.49})$$

gdzie pomiędzy operatory w nawiasach wstawiliśmy jedynkę: $e^{-\frac{1}{2}y^2} e^{\frac{1}{2}y^2} = 1$. Wykorzystując założenie indukcyjne, otrzymujemy

$$H_{n+1}(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy}\right) e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y). \quad (\text{A.50})$$

Wykonując działania związane z operatorem w nawiasie przekształcamy dalej

$$\begin{aligned} H_{n+1}(y) &= e^{\frac{1}{2}y^2} \left[y e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) - \frac{d}{dy} (e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y)) \right] \\ &= y H_n(y) - e^{\frac{1}{2}y^2} \left(-y e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) + e^{-\frac{1}{2}y^2} \frac{d H_n(y)}{dy} \right) \\ &= 2y H_n(y) - \frac{d H_n(y)}{dy}. \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

Kolejny krok wymaga pewnej "chytrości". Ponownie korzystamy z rozkładu jedynki: $1 = e^{y^2} e^{-y^2}$. Pozwala to zapisać poprzednią relację w postaci

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \left[-2y e^{-y^2} H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} H_n(y) \right] \quad (\text{A.52})$$

W pierwszym składniku rozpoznajemy pochodną i mamy

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \left[\left(\frac{d}{dy} e^{-y^2} \right) H_n(y) + e^{-y^2} \frac{d}{dy} H_n(y) \right]. \quad (\text{A.53})$$

Zgodnie z regułami różniczkowania dostajemy

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \frac{d}{dy} (e^{-y^2} H_n(y)). \quad (\text{A.54})$$

Wielomian $H_n(y)$ w ostatnim członie wyrazimy wzorem Rodriguesa (A.1), wobec tego

$$H_{n+1}(y) = -e^{y^2} \frac{d}{dy} \left[e^{-y^2} (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right] = (-1)^{n+1} e^{y^2} \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} e^{-y^2} \quad (\text{A.55})$$

Zgodnie z planem sprowadziliśmy więc tezę do wzoru Rodriguesa. Na mocy zasadys indukcji twierdzenie jest udowodnione. ■

* * * * *

Dodatek B

Konfluentna funkcja hipergeometryczna

Równanie różniczkowe względem funkcji $u(z)$ o ogólnej postaci

$$z \frac{d^2u(z)}{dz^2} + (c - z) \frac{du(z)}{dz} - au(z) = 0, \quad (\text{B.1})$$

gdzie z zmienna (w ogólności zespolona), zaś a i c to ustalone parametry, nazywamy konfluentnym równaniem hipergeometrycznym. Ma ono ogólne rozwiązanie składające się z dwóch liniowo niezależnych składników, tak jak to powinno być dla równania różniczkowego drugiego rzędu. Rozwiązanie takie zapisujemy jako

$$u(z) = C {}_1F_1(a, c, z) + Dz^{1-c} {}_1F_1(a - c + 1, 2 - c, z), \quad (\text{B.2})$$

gdzie C i D są stałymi dowolnymi, które trzeba określić na podstawie innych warunków (normowanie, warunki brzegowe).

Funkcję ${}_1F_1(a, c, z)$ nazywana jest konfluentną funkcją hipergeometryczną. Określona jest ona poprzez rozwinięcie w szereg

$${}_1F_1(a, c, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(c)_k} \frac{z^k}{k!} = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(c+k)} \frac{z^k}{k!}. \quad (\text{B.3})$$

W zapisie szeregow (B.3) posłużyliśmy się tak zwanym symbolem Pochhammera

$$(a)_0 = 1, \quad (a)_1 = a, \quad (a)_k = a(a+1)(a+2) \cdots \cdots (a+k-1). \quad (\text{B.4})$$

Nietrudno wykazać (przez indukcję), że

$$(a)_k = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)}, \quad (\text{B.5})$$

skąd też bierze się drugie rozwinięcie w szereg (B.3). Dla poglądowości zapisu wypiszmy

szereg jawnie

$$\begin{aligned}
 {}_1F_1(a, c, z) = & 1 + \frac{a}{c} \cdot \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \cdot \frac{z^2}{2!} \\
 & + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \cdot \frac{z^3}{3!} + \dots \\
 & + \frac{a(a+1) \cdots (a+k-1)}{c(c+1) \cdots (c+k-1)} \cdot \frac{z^k}{k!} + \dots
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

Z rozwinięć (B.3) lub (B.6) widać, że parametr c funkcji ${}_1F_1(a, c, z)$ nie może być zerem lub ujemną liczbą całkowitą: ($c \neq -n, n = 0, 1, 2, \dots$) (dzielenie przez zero jest zabronione). Wobec tego w rozwiązaniach (B.2) równania (B.1) parametry c oraz $2 - c$ nie mogą być zerami lub całkowitymi liczbami ujemnymi. Oznacza to, że w równaniu (B.1) parametr c nie może być liczbą całkowitą.

Gdy jednak $c = -n$, wówczas nadal można szukać rozwiązań równania (B.1) w postaci konfluentnych funkcji hipergometrycznych, jednakże wtedy trzeba dokonać następującego przejścia granicznego

$$\lim_{c \rightarrow -n} \frac{{}_1F_1(a, c, z)}{\Gamma(c)} = \frac{\Gamma(a+n+1)}{\Gamma(a)} \frac{z^{n+1}}{(n+1)!} {}_1F_1(a+n+1, n+2, z). \tag{B.7}$$

W naszych zastosowaniach (oscylator harmoniczny) na szczęście tego typu komplikacja nie występuje.

W zastosowaniach kwantowo-mechanicznych istotne jest asymptotyczne zachowanie funkcji (aby rozwiązania równania Schrödingera były całkowalne w kwadracie). Konfluentna funkcja hipergometryczna ma następujące zachowanie asymptotyczne. Dla argumentów o bardzo małym module

$$\text{dla } |z| \rightarrow 0 \quad {}_1F_1(a, c, z) \longrightarrow 1 + \mathcal{O}(|z|). \tag{B.8}$$

Natomiast dla argumentów o wielkim module

$$\begin{aligned}
 \text{dla } |z| \rightarrow \infty \quad {}_1F_1(a, c, z) \longrightarrow & \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} z^{a-c} e^z \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{|z|} \right) \right] \\
 & + e^{i\pi a} \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{|z|} \right) \right].
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

Widzimy więc, że ${}_1F_1(a, c, z)$ w okolicach zera zachowuje się "przyzwoicie". Natomiast dla dużych $|z|$ dominuje czynnik $\exp(z)$, co przy z dodatnich sprawia, że ${}_1F_1(a, c, z)$ jest silnie rozbieżna – niecałkowalna.

W wielu zastosowaniach wystarczy jednak, jeżeli poszukiwana funkcja rozbiega przy $z \rightarrow \infty$ wielomianowo. Aby rozważyć taką możliwość, zauważmy, że jeśli parametr a jest niedodatnią liczbą całkowitą ($a = -n, n = 0, 1, 2, \dots$) to wówczas

$$(a)_k \longrightarrow (-n)_k = (-n)(-n+1)(-n+2) \cdots (-n+k-1), \tag{B.10}$$

aż wreszcie (przy wzrastającym k) natrafimy na $k = n + 1$, i wówczas

$$(a)_{k=n+1} \longrightarrow (-n)_{n+1} = (-n)(-n+1) \cdots (-n+n+1-1) = 0, \quad (\text{B.11})$$

i wszystkie następne $(a)_k$ ($k \geq n + 1$) będą znikać. Oznacza to, że szeregi (B.3) mają wówczas jedynie $k = 0, 1, 2, \dots, n$ nieznikających wyrazów. Innymi słowy szereg urywa się, stając się wielomianem stopnia n

$${}_1F_1(a = -n, c, z) = \sum_{k=0}^n \frac{(-n)_k}{(c)_k} \frac{z^k}{k!} = \{\text{wielomian stopnia } n\} \quad (\text{B.12})$$

Odrodnotujmy pewne przypadki szczególnie powyższego wyrażenia. Wielomiany Hermite'a można wyrazić za pomocą konfluentnej funkcji hipergeometrycznej

$${}_1F_1(-n, \frac{1}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n)!} H_{2n}(z) \quad (\text{B.13a})$$

$${}_1F_1(-n, \frac{3}{2}, z^2) = (-1)^n \frac{n!}{(2n+1)!} \left(\frac{1}{2z}\right) H_{2n+1}(z) \quad (\text{B.13b})$$

Również dla wielomianów Laguerre'a mamy

$${}_1F_1(-m, \alpha, z) = \frac{m! \Gamma(\alpha + 1)}{\Gamma(m + \alpha + 1)} L_m^{(\alpha)}(z) \quad (\text{B.14})$$

* * * * *

Dodatek C

Harmoniki sferyczne

C.1 Wprowadzenie

Harmoniki sferyczne są funkcjami specjalnymi pojawiającymi się w wielu zagadnieniach fizyki. W podręcznikach fizyki matematycznej są one zazwyczaj wyprowadzane i omawiane w kontekście cząstkowych równań różniczkowych (np. w elektrodynamice, przy rozwiązywaniu równania Poissona dla skończonego rozkładu ładunków).

Przedstawiona w tym rozdziale dyskusja kładzie zasadniczy nacisk na fakt, że harmoniki sferyczne są (w reprezentacji położeniowej) funkcjami własnymi operatora orbitalnego momentu pędu. W związku z tym, posługujemy się tu dość specyficznymi metodami rachunkowymi. W rozdziale 14) pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne są postaci

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \langle \theta \varphi | l m \rangle = e^{im\varphi} F_{lm}(\theta). \quad (\text{C.1})$$

Co więcej, znaleźliśmy jawnie wyrażenie dla przypadku maksymalnego $m = m_{max} = l$ otrzymując

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l, \quad (\text{C.2})$$

i wskazaliśmy, że harmoniki z mniejszymi wartościami liczby m uzyskać możemy stosując wielokrotnie operator obniżający L_- . Oczywiście z (C.2) natychmiast wynikają proste przypadki szczególnne

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad (\text{C.3a})$$

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta, \quad (\text{C.3b})$$

$$Y_{22}(\theta, \varphi) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{120}{4\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta, = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta. \quad (\text{C.3c})$$

Obliczenia Y_{ll} danego w (C.2) musimy tutaj uzupełnić. Chodzi o obliczenie całki normalizacyjnej (36.15) i o dyskusję wyboru fazy. Ten drugi aspekt odłożymy na później (najpierw wyprowadzimy ogólną postać harmonik dla dowolnego m).

C.1.1 Całka normalizacyjna $I_p(n)$

Konstruując harmoniki sferyczne, do normalizacji funkcji $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ potrzebowaliśmy całki $I_1(l)$ zdefiniowanej jako

$$I_1(l) = \int_0^1 dx \left(1 - x^2\right)^l. \quad (\text{C.4})$$

Obliczymy całkę nieco ogólniejszą, a mianowicie wykażemy, że zachodzi relacja

$$I_p(n) = \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right)^n = p^{2n+1} \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} = p^{2n+1} \frac{[2^n n!]^2}{(2n+1)!}, \quad (\text{C.5})$$

gdzie liczba $p \leq 1$, zaś n – naturalna. Będziemy szukać relacji rekurencyjnej spełnianej przez te całki ze względu na indeks n . W oczywisty sposób mamy

$$\begin{aligned} I_p(n) &= \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right) \left(p^2 - x^2\right)^{n-1} \\ &= p^2 I_p(n-1) - \int_0^p dx x^2 \left(p^2 - x^2\right)^{n-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Całkę występującą w powyższej relacji obliczamy przez części. Bierzemy $g(x) = x$ oraz $f'(x) = x(p^2 - x^2)^{n-1}$ [zatem $f(x) = -(p^2 - x^2)^n / 2n$]. Otrzymujemy więc

$$\int_0^p dx x^2 \left(p^2 - x^2\right)^{n-1} = -\frac{x}{2n} \left(p^2 - x^2\right)^n \Big|_0^p + \int_0^p dx \frac{1}{2n} \left(p^2 - x^2\right)^n. \quad (\text{C.7})$$

Ponieważ człon brzegowy znika, więc uzyskaną całkę możemy podstawić do wzoru (C.6)

$$I_p(n) = p^2 I_p(n-1) - \frac{1}{2n} I_p(n), \quad (\text{C.8})$$

a więc otrzymujemy poszukiwaną relację rekurencyjną

$$I_p(n) = \frac{2n}{2n+1} p^2 I_p(n-1). \quad (\text{C.9})$$

Prosta indukcja prowadzi do wniosku, że

$$I_p(n) = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} p^{2n} I_p(0). \quad (\text{C.10})$$

Całka $I_p(0)$ jest trywialnie prosta do obliczenia

$$I_p(0) = \int_0^p dx = p. \quad (\text{C.11})$$

Łącząc dwa ostatnie rezultaty, otrzymujemy

$$I_p(n) = \int_0^p dx \left(p^2 - x^2\right)^n = \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} p^{2n+1}. \quad (\text{C.12})$$

Proste przekształcenia współczynnika kombinatorycznego pozwalają napisać

$$I_p(n) = \frac{[(2n)!!]^2}{(2n+1)!} p^{2n+1} = \frac{[2^n n!]^2}{(2n+1)!} p^{2n+1}. \quad (\text{C.13})$$

A zatem teza (C.5) podana na wstępnie jest udowodniona.

Na zakończenie zauważmy, że łatwo zastosować uzyskany wynik (C.12) do przypadku, w którym wykładnik n przechodzi w liczbę połówkową $n \rightarrow (2k-1)/2$. Otrzymujemy wtedy

$$I_p\left(\frac{2k-1}{2}\right) = \int_0^p dx \ (p^2 - x^2)^{(2k-1)/2} = \frac{(2k-1)!!}{(2k)!!} p^{2k} = \frac{(2k-1)!!}{2^k k!} p^{2k}. \quad (\text{C.14})$$

Oczywiście całkę normalizacyjną harmoniki sferycznej Y_{ll} otrzymujemy z powyższych formuł kładąc po prostu $p = 1$.

C.2 Wyprowadzenie postaci $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ dla $m < l$

C.2.1 Zastosowanie operatora obniżającego

Mając $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ możemy, stosując operator obniżający L_- , obniżać liczbę m . Operator L_- działając na stan $|lm\rangle$ daje

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right) |lm\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle \\ &= \sqrt{(l-m+1)(l+m)} |l, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Wobec tego k -krotne zastosowanie operatora (L_-/\hbar) do stanu $|ll\rangle$ produkuje

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^k |ll\rangle \sim |l, l-k\rangle. \quad (\text{C.16})$$

Kładąc $l-k = m$ otrzymamy

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} |ll\rangle \sim |l, m\rangle, \quad (\text{C.17})$$

gdzie trzeba wyznaczyć stałą proporcjonalności.

Lemat C.1 $k = (l-m)$ -krotne działanie operatora (L_-/\hbar) na stan $|ll\rangle$ daje

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} |ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)! (l-m)!}{(l+m)!}} |l, m\rangle, \quad (\text{C.18})$$

gdzie $m < l$, lecz $m \geq -l$.

Dowód. Indukcja względem m malejącego od $m_{\max} = l$ do $m_{\min} = -l$. Relacja (C.18) dla $m = l$ dale po prostu

$$|ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!}{(l+l)!}} |ll\rangle, \quad (\text{C.19})$$

czyli tożsamość. Zakładamy, że (C.18) jest spełnione dla pewnego m . Badamy jej słuszność dla m o jeden mniejszego, tj. dla $m - 1$. A więc

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-(m-1)} |ll\rangle = \left(\frac{L_-}{\hbar}\right) \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} |ll\rangle. \quad (\text{C.20})$$

Z założenia indukcyjnego

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-(m-1)} |ll\rangle = \sqrt{\frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right) |lm\rangle. \quad (\text{C.21})$$

Na mocy (C.15) mamy dalej

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-(m-1)} |ll\rangle &= \sqrt{\frac{(2l)!(l-m)!}{(l+m)!}} \sqrt{(l-m+1)(l+m)} |l,m-1\rangle \\ &= \sqrt{\frac{(2l)!(l-m+1)!}{(l+m-1)!}} |l,m-1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

co stanowi tezę dla $m - 1$. Z zasady indukcji wynika dowód lematu. ■

Z wykazanego wzoru (C.18) wynika więc, że

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \langle \theta \varphi | lm \rangle = \langle \theta \varphi | \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} |ll\rangle \\ &= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{ll}(\theta, \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \left[e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \right]^{l-m} Y_{ll}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

gdzie wykorzystaliśmy postać (14.34c)" operatora obniżającego w reprezentacji położeniowej. Podstawiamy teraz $Y_{ll}(\theta, \varphi)$ według (C.2) otrzymując

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \left[e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \right]^{l-m} e^{il\varphi} (\sin\theta)^l. \quad (\text{C.24})$$

Musimy teraz zbadać działanie $(l-m)$ -tej potęgi operatora różniczkowego L_-/\hbar na funkcje stojące po jego prawej stronie.

C.2.2 Operator $(L_-/\hbar)^k$ w reprezentacji położeniowej

Najpierw wyrażenie, w którym operator L_-/\hbar działa jednokrotnie. Zatem

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right) e^{il\varphi} (\sin\theta)^l &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \operatorname{ctg}\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) e^{il\varphi} (\sin\theta)^l \\ &= e^{i(l-1)\varphi} \left(-\frac{d}{d\theta} (\sin\theta)^l - l \frac{\cos\theta}{\sin\theta} (\sin\theta)^l \right). \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

Wprowadzimy teraz pożyteczne oznaczenie, które będziemy stosować w dalszych rozważaniach, wtedy gdy będzie to wygodne. Zamienimy zmienną, pisząc

$$\xi = \cos \theta, \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\theta} = \frac{d\xi}{d\theta} \frac{d}{d\xi} = - \sin \theta \frac{d}{d\xi}. \quad (\text{C.26})$$

Po takiej zamianie z (C.25) dostajemy

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= e^{i(l-1)\varphi} \left(\sin \theta \frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^l - l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} (\sin \theta)^l \right) \\ &= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-1}} \left[(\sin \theta)^l \frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^l - l \cos \theta (\sin \theta)^{l-2} (\sin \theta)^l \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

Zauważmy teraz, że

$$\frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^l = \frac{d}{d\xi} (1 - \xi^2)^{l/2} = \frac{l}{2} (1 - \xi^2)^{l/2-1} (-2\xi) = -l \cos \theta (\sin \theta)^{l-2}. \quad (\text{C.28})$$

Wykorzystując (C.28) w (C.27) dostajemy

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-1}} \left[(\sin \theta)^l \frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^l + \left(\frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^l \right) (\sin \theta)^l \right] \\ &= \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-1}} \frac{d}{d\xi} (\sin \theta)^{2l}, \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

co wynika z elementarnych zasad różniczkowania. Uogólniamy rezultat (C.29) pisząc

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \\ &= \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d(\cos \theta)^k} (\sin \theta)^{2l}. \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Formuła ta została już sprawdzona dla $k = 1$. Udowodnimy ją przez indukcję. Zakładamy słuszność (C.30) dla pewnego k i badamy tezę dla $k + 1$.

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k e^{il\varphi} (\sin \theta)^l \\ &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l}, \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

gdzie skorzystaliśmy z założenia indukcyjnego. Dalej otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= e^{-i\varphi} \left\{ -e^{i(l-k)\varphi} \frac{d}{d\theta} \left[\frac{1}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right] \right. \\
 &\quad \left. + i \operatorname{ctg} \theta \frac{i(l-k)}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right\} \\
 &= e^{i(l-k-1)\varphi} \left\{ \sin \theta \frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2)^{-(l-k)/2} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right] \right. \\
 &\quad \left. - (l-k) \frac{\cos \theta}{(\sin \theta)^{l-k+1}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right\} \\
 &= e^{i(l-k-1)\varphi} \left\{ \sin \theta \frac{d}{d\xi} (1 - \xi^2)^{-(l-k)/2} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right. \\
 &\quad \left. + \sin \theta (1 - \xi^2)^{-(l-k)/2} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin \theta)^{2l} \right. \\
 &\quad \left. - (l-k) \frac{\cos \theta}{(\sin \theta)^{l-k+1}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right\}. \tag{C.32}
 \end{aligned}$$

Obliczamy pochodną w pierwszym składniku

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{d\xi} (1 - \xi^2)^{-(l-k)/2} &= -\frac{l-k}{2} (1 - \xi^2)^{-(l-k)/2-1} (-2\xi) \\
 &= \xi(l-k) (1 - \xi^2)^{-(l-k+2)/2} = (l-k) \cos \theta (\sin \theta)^{-(l-k+2)} \\
 &= \frac{(l-k) \cos \theta}{(\sin \theta)^{l-k+2}}. \tag{C.33}
 \end{aligned}$$

Wstawiając tą pochodną do (C.32) widzimy, że pierwszy i trzeci składnik wzajemnie się znoszą. Mamy więc

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{k+1} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l &= e^{i[l-(k+1)]\varphi} \frac{\sin \theta}{(\sin \theta)^{(l-k)}} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin \theta)^{2l} \\
 &= e^{i[l-(k+1)]\varphi} \frac{1}{(\sin \theta)^{l-(k+1)}} \frac{d^{k+1}}{d\xi^{k+1}} (\sin \theta)^{2l}. \tag{C.34}
 \end{aligned}$$

Wyrażenie to pokrywa się z tezą (C.30) wziętą dla $k+1$. Na mocy zasady indukcji, równość (C.30) jest udowodniona.

C.2.3 Harmoniki $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Wypiszmy udowodnioną relację (C.30) dla $k = l - m$:

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l = \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}, \tag{C.35}$$

i zastosujmy w wyrażeniu (C.24) dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}, \tag{C.36}$$

co stanowi końcowy wynik, określający postać harmonik sferycznych dla dowolnego $l \geq 0$ oraz dla liczby m w odpowiednim zakresie, tj. $(-l \leq m \leq l)$. Bez trudu sprawdzamy, że wzór ten, dla $l = m$, od razu sprowadza się do wcześniej obliczonej harmoniki Y_{ll} danej w (C.2).

C.3 Jawne obliczenia pewnych harmonik sferycznych

A. Harmoniki $Y_{l,-l}(\theta, \varphi)$

Wyliczmy z (C.36) harmonikę z $m = -l$, a więc

$$Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{0!}{(2l)!}} \frac{e^{-il\varphi}}{(\sin \theta)^l} \frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} (1 - \xi^2)^l, \quad (\text{C.37})$$

gdzie (jak zwykle w tym rozdziale) $\xi = \cos \theta$. Wyrażenie $(1 - \xi^2)^l$ jest wielomianem zmiennej ξ , w którym w najwyższej potędze mamy $(-\xi^2)^l = (-1)^l \xi^{2l}$, co wynika z rozwinięcia dwumianu Newtona. Wkład do pochodnej rzędu sl da jedynie owa najwyższa potęga ξ . Dlatego też

$$\frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} (1 - \xi^2)^l = \frac{d^{2l}}{d\xi^{2l}} (-1)^l \xi^{2l} = (-1)^l (2l)!. \quad (\text{C.38})$$

Wykorzystując pochodną w (C.37) otrzymujemy

$$\begin{aligned} Y_{l,-l}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{1}{(2l)!}} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l (-1)^l (2l)! \\ &= \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l. \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

B. Inna postać $Y_{ll}(\theta, \varphi)$

Weźmy pod uwagę $Y_{ll}(\theta, \varphi)$. Zgodnie z (C.2) mamy

$$\begin{aligned} Y_{ll}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{il\varphi} (\sin \theta)^l \\ &= \frac{(-1)}{2l} \sqrt{(2l+1) \cdot 2l} e^{i\varphi} \sin \theta \\ &\quad \times \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{[2(l-1)+1]!}{4\pi}} e^{i(l-1)\varphi} (\sin \theta)^{l-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.40})$$

W ostatniej linii od razu rozpoznajemy harmonikę $Y_{l-1,l-1}(\theta, \varphi)$ i tym samym piszemy

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = - \sqrt{\frac{2l+1}{2l}} e^{i\varphi} \sin \theta Y_{l-1,l-1}(\theta, \varphi). \quad (\text{C.41})$$

Podobne formuły rekurencyjne, pozwalające wyrazić harmoniki o większych indeksach prze te o indeksach niższych bywają pozyteczne w praktycznych obliczeniach.

C. Harmoniki $Y_{l,l-1}(\theta, \varphi)$

Po raz kolejny bierzemy ogólną formułę (C.36), w której kładziemy $m = l - 1$ i dostajemy

$$Y_{l,l-1}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} (2l-1)!} \frac{e^{i(l-1)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-1}} \frac{d}{d\xi} (1-\xi^2)^l. \quad (\text{C.42})$$

Obliczenie pochodnej jest proste

$$\frac{d}{d\xi} (1-\xi^2)^l = -2l \xi (1-\xi^2)^{l-1} = -2l \cos \theta (\sin \theta)^{2(l-1)} \quad (\text{C.43})$$

i po podstawieniu do (C.42) otrzymujemy

$$Y_{l,l-1}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} (2l-1)!} e^{i(l-1)\varphi} \cos \theta (\sin \theta)^{l-1}. \quad (\text{C.44})$$

Ze wzoru tego wynikają szczególne przypadki dla $l = 1$ i $l = 2$, a mianowicie

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (\text{C.45})$$

$$Y_{21}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi} \cdot 6} e^{i\varphi} \cos \theta \sin \theta = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \cos \theta \sin \theta. \quad (\text{C.46})$$

Wzór (C.44) bywa też przydatny w nieco innej postaci. Przekształcając go, dostajemy

$$\begin{aligned} Y_{l,l-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{2l+1} \cos \theta \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{(2l-1)!}{4\pi}} e^{i(l-1)\varphi} \cos \theta (\sin \theta)^{l-1} \\ &= \sqrt{2l+1} \cos \theta Y_{l-1,l-1}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

gdzie rozpoznaliśmy harmonikę $Y_{l-1,l-1}$. Wzór ten zapiszemy w postaci

$$\cos \theta Y_{l-1,l-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} Y_{l,l-1}(\theta, \varphi). \quad (\text{C.48})$$

Jest to kolejny, pozyteczny związek łączący harmoniki o różnych wartościach indeksów.

D. Harmoniki $Y_{l,l-2}(\theta, \varphi)$

Ponownie bierzemy formułę (C.36), tym razem kładziemy $m = l - 2$ i dostajemy

$$Y_{l,l-2}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(2l-2)!}{2!}} \frac{e^{i(l-2)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-2}} \frac{d^2}{d\xi^2} (1-\xi^2)^l. \quad (\text{C.49})$$

Znów musimy obliczyć pochodną

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2} (1-\xi^2)^l &= \frac{d}{d\xi} \left[-2l \xi (1-\xi^2)^{l-1} \right] \\ &= -2l \left[(1-\xi^2)^{l-1} + \xi (l-1)(1-\xi^2)^{l-2}(-2\xi) \right] \\ &= -2l (1-\xi^2)^{l-2} \left[1 - \xi^2 - 2\xi^2(l-1) \right] \\ &= -2l (1-\xi^2)^{l-2} \left[1 - (2l-1)\xi^2 \right] \\ &= -2l \left[1 - (2l-1) \cos^2 \theta \right] (\sin \theta)^{2(l-2)}. \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

Podstawiając obliczoną pochodną do (C.49) dostajemy

$$Y_{l,l-2}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l-1}}{2^{l-1} (l-1)!} \sqrt{\frac{2l+1}{8\pi} (2l-2)!} \times e^{i(l-2)\varphi} (\sin \theta)^{l-2} \left[1 - (2l-1) \cos^2 \theta \right]. \quad (\text{C.51})$$

Stąd, w szczególności wynika

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)}{2} \sqrt{\frac{5 \cdot 2}{8\pi}} \left(1 - 3 \cos^2 \theta \right) = -\sqrt{\frac{5 \cdot 2}{16\pi}} \left(1 - 3 \cos^2 \theta \right). \quad (\text{C.52})$$

W tym przypadku warto także zająć się formułą (C.51). Przepisujemy ją w postaci

$$\begin{aligned} Y_{l,l-2}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)}{2(l-1)} \sqrt{\frac{2l+1}{2} (2l-2)} \left[1 - (2l-1) \cos^2 \theta \right] \\ &\quad \times \frac{(-1)^{l-2}}{2^{l-2} (l-2)!} \sqrt{\frac{(2l-3)!}{4\pi}} e^{i(l-2)\varphi} (\sin \theta)^{l-2} \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4(l-1)}} \left[(2l-1) \cos^2 \theta - 1 \right] Y_{l-2,l-2}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (\text{C.53})$$

bowiem w pierwszej równości rozpoznaliśmy harmonikę $Y_{l-2,l-2}$. Relacja powyższa stanowi kolejny, przydatny związek pomiędzy harmonikami sferycznymi o różnych indeksach.

C.4 Inny sposób konstrukcji

Harmoniki sferyczne (C.36) wyprowadzamy wychodząc z warunku $L_+|ll\rangle = 0$, gdzie $m = l$ jest maksymalne. Równie dobrze moglibyśmy rozpocząć od stanu $|l, -l\rangle$ z minimalną dopuszczalną wartością m . Odpowiedni warunek miałby postać $L_-|l, -l\rangle = 0$, który w reprezentacji położeniowej sprowadza się do równania

$$e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = 0. \quad (\text{C.54})$$

Ponieważ według (C.1) $Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = e^{-il\varphi} F_{l,-l}(\theta)$, więc równanie (C.54) redukuje się do

$$\frac{d F_{l,-l}(\theta)}{d\theta} - l \operatorname{ctg} \theta F_{l,-l}(\theta) = 0, \quad (\text{C.55})$$

a więc praktycznie identycznego z (36.7). Postać rozwiązania także będzie identyczna, czyli zamiast (36.11) mamy teraz $F_{l,-l}(\theta) = C_l (\sin \theta)^l$. Normowanie przebiega również identycznie, co prowadzi do rezultatu

$$Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = \frac{e^{i\alpha}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l. \quad (\text{C.56})$$

Normowanie nie pozwala ustalić fazę. W poprzednim wypadku fazę ustaliśmy dokonując pewnego wyboru. Tutaj możemy postąpić analogicznie, żądając $e^{i\alpha} = 1$, po to aby zachować zgodność ze wzorem (C.39). Mając więc

$$Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l, \quad (\text{C.57})$$

możemy konstruować harmoniki sferyczne o coraz większym m . Oczywiście w tym przypadku musimy posłużyć się operatorem podnoszącym

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right) |l m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle \\ &= \sqrt{(l+m+1)(l-m)} |l, m+1\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.58})$$

Operator ten spełnia relację

$$\left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^{l+m} |l, -l\rangle = \sqrt{\frac{(2l)! (l+m)!}{(l-m)!}} |l m\rangle, \quad (\text{C.59})$$

której dowód (tak jak w lemacie (C.18)) przeprowadzimy przez indukcję, rozpoczynając od $m = -l$, a potem idąc w kierunku rosnących m . Następnie otrzymujemy formułę analogiczną do (C.23)

$$\begin{aligned} Y_{l m}(\theta, \varphi) &= \langle \theta \varphi | l m \rangle = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)! (l+m)!}} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^{l+m} Y_{l,-l}(\theta, \varphi) \\ &= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)! (l+m)!}} \left[e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{l+m} Y_{l,-l}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (\text{C.60})$$

co po wykorzystaniu w (C.57) prowadzi do wyrażenia

$$Y_{l m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \left[e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{l+m} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l, \quad (\text{C.61})$$

w pełni analogicznego do (C.24). Działanie potęg operatora L_+/\hbar na funkcję stojącą z prawej możemy obliczać tak samo jak w obliczeniach prowadzących do wzoru (C.30). Możemy jednak postąpić inaczej, zauważając że (w reprezentacji położeniowej)

$$\left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^k e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l = \left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^k e^{il\varphi} (\sin \theta)^l \right]^\dagger. \quad (\text{C.62})$$

Korzystając teraz z (C.30) otrzymujemy (oczywiście $\xi = \cos \theta$)

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^k e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l &= \left[\frac{e^{i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l} \right]^\dagger \\ &= (-1)^k \frac{e^{-i(l-k)\varphi}}{(\sin \theta)^{l-k}} \frac{d^k}{d\xi^k} (\sin \theta)^{2l}, \end{aligned} \quad (\text{C.63})$$

bowiem operator różniczkowania zmienia znak przy sprzężeniu hermitowskim tyle razy ile wynosi jego rząd. Zapisując (C.63) dla $k = l + m$ mamy

$$\left(\frac{L_+}{\hbar}\right)^{l+m} e^{-il\varphi} (\sin \theta)^l = (-1)^{l+m} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^{-m}} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}, \quad (\text{C.64})$$

co z kolei jest analogiem (C.35). Stosując teraz (C.64) w (C.61) otrzymujemy następujące wyrażenie dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}. \quad (\text{C.65})$$

co jest wyrażeniem nieco innym niż (C.36), lecz w pełni równoważnym.

C.5 Harmoniki i ich sprzężenia zespolone

Mamy dwie równoważne definicje

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d(\cos \theta)^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{C.66})$$

lub

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{C.67})$$

Obliczając sprzężenie zespolone określenia (C.66) mamy

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \frac{e^{-im\varphi}}{(\sin \theta)^m} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\sin \theta)^{2l}. \quad (\text{C.68})$$

Weźmy teraz drugi wzór, tj. (C.67), w którym położymy $-m$ zamiast m . Otrzymamy w ten sposób

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{-im\varphi} (\sin \theta)^{-m} \frac{d^{l-m}}{d\xi^{l-m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{C.69})$$

Zestawiając dwa powyższe wzory widzimy, że

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi), \quad (\text{C.70})$$

wystarczy więc obliczać harmoniki sferyczne tylko dla m nieujemnych. Harmoniki o ujemnym indeksie m otrzymujemy przez sprzężenie zespolone i dopasowanie znaku.

C.6 Relacja rekurencyjna dla harmonik sferycznych

Udowodnimy teraz następującą relację rekurencyjną dla harmonik sferycznych

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) \cos \theta = Y_{l+1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} + Y_{l-1,m}(\theta, \varphi) \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}}. \quad (\text{C.71})$$

Dowód tego wzoru jest dosyć zmudny, mimo to warto go uważnie prześledzić. Najpierw jednak wykażemy kilka stwierdzeń pomocniczych

Lemat C.2 *Dla operatora obniżającego (w reprezentacji położeniowej) zachodzi następująca relacja komutacyjna*

$$\left[\frac{L_-}{\hbar}, \cos \theta \right] = e^{-i\varphi} \sin \theta. \quad (\text{C.72})$$

Dowód. Niech $f = f(\theta, \varphi)$ oznacza dowolną funkcję falową (zależną od zmiennych kątowych). Obliczamy działanie komutatora na funkcję f

$$\begin{aligned} \left[\frac{L_-}{\hbar}, \cos \theta \right] f(\theta, \varphi) &= \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) \cos \theta f - \cos \theta \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) f \\ &= e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cos \theta f \\ &\quad - \cos \theta e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) f \\ &= e^{-i\varphi} \left(\sin \theta f - \cos \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad + e^{-i\varphi} \left(\cos \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} - i \operatorname{ctg} \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.73})$$

Po skróceniu mamy

$$\left[\frac{L_-}{\hbar}, \cos \theta \right] f(\theta, \varphi) = e^{-i\varphi} \sin \theta f(\theta, \varphi). \quad (\text{C.74})$$

Z dowolności funkcji f wynika teza (C.72). ■

Lemat C.3 *Dla operatora obniżającego (w reprezentacji położeniowej) zachodzi także*

$$\left[\frac{L_-}{\hbar}, e^{-i\varphi} \sin \theta \right] = 0. \quad (\text{C.75})$$

Dowód. Jak poprzednio, dla dowolnej funkcji falowej $g = g(\theta, \varphi)$ mamy

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{L_-}{\hbar}, e^{-i\varphi} \sin \theta \right] g(\theta, \varphi) = \\
 & = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{-i\varphi} \sin \theta g \\
 & \quad - e^{-2i\varphi} \sin \theta \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) g \\
 & = e^{-i\varphi} \left[-e^{-i\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta g) + i \cos \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} (e^{-i\varphi} g) \right] \\
 & \quad + e^{-2i\varphi} \left(\sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} - i \cos \theta \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \\
 & = e^{-2i\varphi} \left[-\cos \theta g - \sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} + i \cos \theta \left(-i g + \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \right] \\
 & \quad + e^{-2i\varphi} \left(\sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} - i \cos \theta \frac{\partial g}{\partial \varphi} \right) \\
 & = 0,
 \end{aligned} \tag{C.76}$$

bowiem wszystkie człony się znoszą parami. ■

Lemat C.4 Dla $k \in \mathbb{N}$ zachodzi (w reprezentacji położeniowej) relacja komutacyjna

$$\left[\left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k, \cos \theta \right] = k \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{k-1} e^{-i\varphi} \sin \theta. \tag{C.77}$$

Dowód. Przez indukcję. Teza dla $k = 1$ jest udowodniona w (C.72). Przyjmujemy (C.77) za prawdziwe dla pewnego k i badamy dla $k + 1$

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{k+1}, \cos \theta \right] = \\
 & = \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) \left[\left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k, \cos \theta \right] + \left[\left(\frac{L_-}{\hbar} \right), \cos \theta \right] \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k \\
 & = \left(\frac{L_-}{\hbar} \right) k \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{k-1} e^{-i\varphi} \sin \theta + e^{-i\varphi} \sin \theta \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k \\
 & = (k + 1) \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^k e^{-i\varphi} \sin \theta.
 \end{aligned} \tag{C.78}$$

Pierwsza równość wynika z własności komutatorów, druga z (C.72) i z założenia indukcyjnego, a trzecia z faktu, że funkcja $e^{-i\varphi} \sin \theta$ i operator L_- komutują. Odtworzyła się teza dla $k + 1$ co, na mocy zasady indukcji, kończy dowód. ■

Udowodnione wzory zastosujemy do analizy wyrażenia $\cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Dla skrócenia notacji będziemy pomijać argumenty harmonik sferycznych. Na mocy relacji (C.23) piszemy

$$\cos \theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \cos \theta \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{l-m} Y_{ll}. \tag{C.79}$$

Stosując komutator (C.77) dla $k = l - m$, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{lm} = & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \left[\left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{l-m} \cos \theta Y_{ll} \right. \\ & \left. - (l-m) \left(\frac{L_-}{\hbar} \right)^{l-m-1} e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.80})$$

Następne kroki polegają na przekształceniu funkcji na które działają potęgi operatora obniżającego L_- . Najpierw skorzystamy z (C.48), w którym zamieniamy $l \rightarrow l + 1$, a zatem

$$\cos \theta Y_{l,l} = \frac{1}{\sqrt{2l+3}} Y_{l+1,l}. \quad (\text{C.81})$$

Natomiast z (C.41) wynika, że

$$\begin{aligned} e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = & -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \sin^2 \theta Y_{l-1,l-1} \\ = & -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} Y_{l-1,l-1} + \sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \cos^2 \theta Y_{l-1,l-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.82})$$

I dalej, z (C.53) po zamianie $l \rightarrow l + 1$ otrzymujemy

$$Y_{l+1,l-1} = \sqrt{\frac{2l+3}{4l}} \left[(2l+1) \cos^2 \theta - 1 \right] Y_{l-1,l-1} \quad (\text{C.83})$$

skąd, po elementarnych przekształceniach dostajemy

$$\frac{1}{2l+1} \left(\sqrt{\frac{4l}{2l+3}} Y_{l+1,l-1} + Y_{l-1,l-1} \right) = \cos^2 \theta Y_{l-1,l-1}. \quad (\text{C.84})$$

Wobec tego z (C.82) po podstawieniu (C.84) dostajemy

$$\begin{aligned} e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = & -\sqrt{\frac{2l+1}{2l}} Y_{l-1,l-1} \\ & + \sqrt{\frac{2l+1}{2l}} \frac{1}{2l+1} \left(\sqrt{\frac{4l}{2l+3}} Y_{l+1,l-1} + Y_{l-1,l-1} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.85})$$

W wyrażeniu tym występują tylko dwie harmoniki sferyczne. Uporządkowanie współczynników prowadzi do

$$e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{ll} = \sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1,l-1} - \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} Y_{l-1,l-1}. \quad (\text{C.86})$$

I teraz podstawiamy wzory (C.81) i (C.86) do formuły (C.80) dostając

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{lm} = & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2l+3}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{l+1,l} \right. \\ & - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)(2l+3)}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} \\ & \left. + (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l-1,l-1} \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.87})$$

Na podstawie (C.76) (w reprezentacji położeniowej) po zamianie $l \rightarrow l-1$, mamy

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l-1,l-1} = \sqrt{\frac{(2l-2)!(l-m-1)!}{(l+m-1)!}} Y_{l-1,m}, \quad (\text{C.88})$$

co pozwala przekształcić ostatni człon w (C.87)

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l-1,l-1} \\ & = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} \sqrt{\frac{(2l-2)!(l-m-1)!}{(l+m-1)!}} Y_{l-1,m} \\ & = \sqrt{\frac{(l+m)}{2l(2l-1)(l-m)}} (l-m) \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} Y_{l-1,m} \\ & = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m}. \end{aligned} \quad (\text{C.89})$$

Podstawiając teraz (C.89) zamiast ostatniego składnika do (C.87) dostajemy

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_{lm} = & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{l+1,l} \right. \\ & - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} \left. \right] \\ & + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1,m}. \end{aligned} \quad (\text{C.90})$$

Porównując powyższy wzór z naszą tezą (C.71) widzimy, że jedna jej część jest już "gotowa". Pozostaje rozważyć pierwsze dwa składniki (C.90). W tym celu znów wracamy do wzoru (C.18), w którym zamieniamy $l \rightarrow l+1$ i wtedy

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{(2l+2)!(l-m+1)!}{(l+m+1)!}} Y_{l+1,m}. \quad (\text{C.91})$$

Położmy teraz $m = l$, wobec tego dostajemy

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right) Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{(2l+2)!}{(2l+1)!}} Y_{l+1,l} = \sqrt{2(l+1)} Y_{l+1,l}. \quad (\text{C.92})$$

Stąd oczywiście wynika, że

$$Y_{l+1,l} = \sqrt{\frac{1}{2(l+1)}} Y_{l+1,l+1}. \quad (\text{C.93})$$

Weźmy ponownie (C.91) ale tym razem dla $m = l - 1$, zatem

$$\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^2 Y_{l+1,l+1} = \sqrt{\frac{2(2l+2)!}{(2l)!}} Y_{l+1,l-1} = \sqrt{2(2l+2)(2l+1)} Y_{l+1,l-1}. \quad (\text{C.94})$$

Wobec tego mamy

$$Y_{l+1,l-1} = \sqrt{\frac{1}{2(2l+2)(2l+1)}} Y_{l+1,l+1}. \quad (\text{C.95})$$

Mamy już wszystko co potrzeba do obliczenia pierwszego składnika w (C.90). Wstawiamy do niego (C.93) i (C.95) i dostajemy

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m} Y_{l+1,l} - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l-m-1} Y_{l+1,l-1} \right] \\ &= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left[\sqrt{\frac{1}{2(l+1)}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} \right. \\ & \quad \left. - (l-m) \sqrt{\frac{2}{(2l+1)}} \sqrt{\frac{1}{2(2l+2)(2l+1)}} \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} \right]. \quad (\text{C.96}) \end{aligned}$$

Oba człony zawierają tę samą potęgę operatora L_- , która działa na tę samą harmonikę sferyczną. Można więc te wielkości wyłączyć z nawiasu kwadratowego, w którym zostanie jedynie czynnik liczbowy. Porządkując ten czynnik, wyrażamy pierwszy składnik wzoru (C.90) w postaci

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+2)(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right) \left(\frac{L_-}{\hbar}\right)^{l+1-m} Y_{l+1,l+1} \\ &= \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l+2)(2l+3)(2l)!(l-m)!}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1}\right) \\ & \quad \times \sqrt{\frac{(2l+2)!(l+1-m)!}{(l+1+m)!}} Y_{l+1,m}, \quad (\text{C.97}) \end{aligned}$$

gdzie po prawej stronie równości wykorzystaliśmy (C.18) wzięte po zamianie $\rightarrow l+1$. Dokonując uproszczeń w czynnikach liczbowych sprowadzamy pierwszy składnik wzoru

(C.90) do

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{1}{(2l+2)(2l+3)}} \left(\frac{l+m+1}{2l+1} \right) \sqrt{\frac{(2l+2)(2l+1)(l+1-m)}{(l+1+m)}} \quad Y_{l+1,m} \\ &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \quad Y_{l+1,m} \end{aligned} \quad (\text{C.98})$$

I wreszcie, uproszczony pierwszy składnik wzoru (C.90) podstawiamy na jego miejsce (tj. do (C.90)) i w końcu otrzymujemy

$$\cos \theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \quad Y_{l+1,m} + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \quad Y_{l-1,m}, \quad (\text{C.99})$$

co dokładnie pokrywa się z równością (C.71). Pracochłonne i skomplikowane wyprowadzenie jest więc zakończone.

* * * * *

Dodatek D

Wielomiany Legendre'a, itp.

Wielomiany Legendre'a i stowarzyszone z nimi funkcje są szeroko omawiane w wielu podręcznikach fizyki matematycznej. Nie będziemy więc dowodzić czy wyprowadzać ich właściwości. Celem niniejszego rozdziału jest po prostu zebranie informacji istotnych i pożytecznych w praktycznych zagadnieniach mechaniki kwantowej.

D.1 Wielomiany Legendre'a

Wielomiany Legendre'a stanowią zupełny zbiór funkcji ortogonalnych na odcinku $(-1, 1)$. Każdą funkcję na tym odcinku można więc przedstawić jako (na ogół nieskończoną) kombinację liniową wielomianów Legendre'a. Wielomiany te są zdefiniowane za pomocą tzw. wzoru Rodriguesa

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (1 - x^2)^n. \quad (\text{D.1})$$

Wzór Rodriguesa pozwala łatwo obliczyć kilka pierwszych wielomianów Legendre'a

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_1(x) &= x, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1), \\ P_3(x) &= \frac{1}{2} (5x^3 - 3x), \\ P_4(x) &= \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3). \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Można też znaleźć wyrażenie jawnie

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \sum_{m \geq m_{\min}}^n (-1)^{n-m} \binom{n}{m} \frac{(2m)!}{(2m-n)!} x^{2m-n}, \quad (\text{D.3})$$

gdzie dolna granica sumy $m_{\min} = \frac{n}{2}$ dla n parzystego i $m_{\min} = \frac{n+1}{2}$ dla n nieparzystego. Z formuły tej wynikają następujące wnioski. Dla $n=2k$ (parzystego) wielomian $P_{2k}(x)$ zawiera wyraz wolny ($m = m_{\min} = k$) i parzyste potęgi x – jest funkcją parzystą

$$P_{2k}(-x) = P_{2k}(x). \quad (\text{D.4})$$

Jego wartość w zerze jest równa wyrazowi wolnemu i w/g (D.3) wynosi

$$\begin{aligned} P_{2k}(x) &= \frac{1}{2^{2k} (2k)!} (-1)^{2k-k} \binom{2k}{k} \frac{(2k)!}{(2k-2k)!} \\ &= (-1)^k \frac{(2k)!}{(2^k k!)^2} = (-1)^k \frac{(2k-1)!!}{(2k)!!}. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Dla $n = 2k+1$ (nieparzystego) brak wyrazu wolnego, bo $m_{\min} = k+1$. Ponadto w $P_{2k+1}(x)$ występują jedynie nieparzyste potęgi x . Jest to więc funkcja nieparzysta

$$P_{2k+1}(-x) = -P_{2k+1}(x) \implies P_{2k+1}(0) = 0. \quad (\text{D.6})$$

Wielomiany Legendre'a na odcinku $(-1, 1)$ są ortogonalne, lecz nieunormowane, bo wiem

$$\int_{-1}^1 dx P_n(x) P_m(x) = \frac{2}{2n+1} \delta_{nm}. \quad (\text{D.7})$$

Wielomiany $P_n(x)$ pojawiły się w literaturze matematycznej jako rozwiązania równania różniczkowego

$$(1-x^2) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} - 2x \frac{df(x)}{dx} + n(n+1)f(x) = 0, \quad (\text{D.8})$$

które można także zapisać w postaci równoważnej

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{df(x)}{dx} \right] + n(n+1)f(x) = 0. \quad (\text{D.9})$$

Wielomiany $P_n(x)$ nie są jedynymi rozwiązaniami równania (D.8). Inne rozwiązania nie są jednak wielomianami.

Wielomiany Legendre'a mają funkcję tworzącą

$$\frac{1}{\sqrt{1-2sx+s^2}} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) s^n & \text{dla } |s| < 1, \\ \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) \frac{1}{s^{n+1}} & \text{dla } |s| > 1. \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

Weźmy $|s| < 1$ i położmy $x = \pm 1$, wówczas

$$\frac{1}{\sqrt{1 \mp 2s + s^2}} = \frac{1}{1 \mp s} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\pm 1) s^n. \quad (\text{D.11})$$

Ponieważ z rozwinięcia taylorowskiego wiadomo, że

$$\frac{1}{1 \mp s} = \sum_{n=0}^{\infty} (\pm 1)^n s^n, \quad (\text{D.12})$$

więc porównując dwa powyższe szeregi stwierdzamy, że

$$P_n(+1) = 1, \quad \text{oraz} \quad P_n(-1) = (-1)^n. \quad (\text{D.13})$$

Wielomiany te spełniają także szereg, często pozytecznych, relacji rekurencyjnych. I tak, na przykład

$$P_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{n+1} x P_n(x) - \frac{n}{n+1} P_{n-1}(x) \quad (\text{D.14a})$$

$$= x P_n(x) + \frac{x^2 - 1}{n+1} \frac{d P_n(x)}{dx}, \quad (\text{D.14b})$$

$$(2n+1)P_n(x) = \frac{d P_{n+1}(x)}{dx} - \frac{d P_{n-1}(x)}{dx}. \quad (\text{D.14c})$$

Dla przykładu udowodnimy ostatnią z rekurencji, tj. (D.14c). Ze wzoru Rodriguesa mamy

$$\begin{aligned} \frac{d P_{n+1}(x)}{dx} &= \frac{1}{2^{n+1} (n+1)!} \frac{d^{n+2}}{dx^{n+2}} (x^2 - 1)^{n+1} = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} \left[x (x^2 - 1)^n \right] \\ &= \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} \left[(x^2 - 1)^n + 2nx^2 (x^2 - 1)^{n-1} \right] \\ &= P_n(x) + \frac{1}{2^{n-1} (n-1)!} \frac{d^n}{dx^n} \left[x^2 (x^2 - 1)^{n-1} \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

Ponieważ $x^2 (x^2 - 1)^{n-1} = (x^2 - 1)^n + (x^2 - 1)^{n-1}$, więc

$$\begin{aligned} \frac{d P_{n+1}(x)}{dx} &= P_n(x) + \frac{1}{2^{n-1} (n-1)!} \frac{d^n}{dx^n} \left[(x^2 - 1)^n + (x^2 - 1)^{n-1} \right] \\ &= P_n(x) + 2nP_n(x) + \frac{d P_{n-1}(x)}{dx}, \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

skąd od razu wynika teza (D.14c).

D.2 Stwarzyszone funkcje Legendre'a

Stwarzyszone funkcje Legendre'a określone na przedziale $(-1, 1)$ są zdefiniowane za pośrednictwem zwykłych wielomianów $P_l(x)$ wzorem

$$P_l^m(x) = (\sqrt{1-x^2})^m \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} (\sqrt{1-x^2})^m \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l, \quad (\text{D.17})$$

gdzie przyjmujemy $0 \leq m \leq l$. Oczywiście dla $m = 0$ stwarzyszone funkcje Legendre'a pokrywają się z wielomianami Legendre'a

$$P_l^0(x) \equiv P_l(x). \quad (\text{D.18})$$

Zwróćmy uwagę, że tak zdefiniowane funkcje $P_l^m(x)$ nie są na ogół wielomianami, bowiem dla m nieparzystego zawierają pierwiastek. Argument $x \in (-1, 1)$, więc $1 - x^2 \geq 0$ i obliczanie pierwiastka nie nastręcza problemów. Jednak nie ustalony jest znak pierwiastka. Funkcje $P_l^m(x)$ często stosuje się dla $x = \cos \theta$ (przy $\theta \in (0, \pi)$, jak we współrzędnych sferycznych). Wówczas można ustalić znak pierwiastka, wybierając

$$\sqrt{1-x^2} = \sqrt{1-\cos^2 \theta} = \sqrt{\sin^2 \theta} = \sin \theta, \quad (\text{D.19})$$

który w przedziale $\theta \in (0, \pi)$ jest zawsze nieujemny. Przy takim założeniu często pisze się

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}, \quad (\text{D.20})$$

co kojarzy się z harmonikami sferycznymi. Do dyskusji tego skojarzenia jeszcze wróćmy, a na razie pozostańmy przy funkcjach $P_l^m(x)$. Wybór $x = \cos \theta$ określa jednocześnie parzystość stwarzających funkcji Legendre'a. Parzystość określamy bowiem jako własność związaną z odbiciem przestrzennym $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Odpowiada temu zmiana kątów sferycznych

$$\theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \text{oraz} \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi. \quad (\text{D.21})$$

W takim przypadku

$$\begin{aligned} \cos \theta &\rightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos \theta, \\ \sin \theta &\rightarrow \sin(\pi - \theta) = \sin \theta, \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

A zatem przy odbiciu $\cos \theta$ zmienia znak, zaś $\sin \theta$ nie. W takim razie z (D.20) wynika, że

$$\begin{aligned} P_l^m(-\cos \theta) &= \frac{(-1)^l}{2^l l!} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(-\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \\ &= (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta),. \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

co dla $m = 0$ jest zgodne z własnościami parzystości zwykłych wielomianów Legendre'a.

Ze wzoru (D.17) dla $m > 0$ przykładowo mamy

$$\begin{aligned} P_1^1(x) &= \sqrt{1-x^2} = \sin \theta, \\ P_2^1(x) &= 3x\sqrt{1-x^2} = 3\sin \theta \cos \theta, \\ P_2^2(x) &= 3(1-x^2) = 3\sin^2 \theta = 3(1-\cos^2 \theta). \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

Wyliczenie dalszych $P_l^m(x)$ jest nieco żmudne, ale proste.

Stwarzające funkcje Legendre'a są na odcinku $(-1, 1)$ ortogonalne, w następującym sensie

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_k^m(x) = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{lk}. \quad (\text{D.25})$$

Funkcje $P_l^m(x)$ spełniają równanie różniczkowe

$$\left(1-x^2\right) \frac{d^2}{dx^2} P_l^m(x) - 2x \frac{d}{dx} P_l^m(x) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right] P_l^m(x) = 0. \quad (\text{D.26})$$

D.3 Harmoniki sferyczne

D.3.1 Związek ze stwarzyszonymi funkcjami Legendre'a

Wyprowadziliśmy uprzednio harmoniki sferyczne (patrz (C.67)) w następującej postaci

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{D.27})$$

Porównując to określenie ze stwarzyszonymi funkcjami Legendre'a (D.20) Otrzymujemy

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta) \quad (\text{D.28})$$

gdzie (przypominamy) $0 \leq m \leq l$, jak to wynika z definicji funkcji $P_l^m(x)$. Harmoniki z indeksami $m < 0$ otrzymamy przez relację sprzężenia zespolonego $Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^*$. Pisząc w (D.28) $P_l^m(x) = P_l^{|m|}(x)$ sprzągamy i dostajemy

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{-im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (m \geq 0). \quad (\text{D.29})$$

Zamieniając po obu stronach m na $-m$ otrzymujemy

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (m < 0). \quad (\text{D.30})$$

D.3.2 Parzystość harmonik sferycznych

Zwróćmy uwagę na własności parzystości harmonik sferycznych. Przy odbiciu przestrzennym należy dokonać zamian (D.21), a w konsekwencji (D.22) oraz

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im(\pi+\varphi)} = (-1)^m e^{im\varphi}. \quad (\text{D.31})$$

Korzystając z parzystości (D.23) stwarzyszonych funkcji Legendre'a, ze wzoru (D.28) dostajemy

$$\begin{aligned} Y_{l,m}(\theta, \varphi) &\xrightarrow{\text{odbicie}} Y_{l,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^m e^{im\varphi} P_l^m(-\cos \theta) \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (\text{D.32})$$

D.3.3 Harmoniki sferyczne to funkcje własne \vec{L}^2 i L_z

Sprawdzimy, że harmoniki sferyczne dane w (D.28) i (D.30) są rzeczywiście funkcjami własnymi (w reprezentacji położeniowej) operatorów L_z i \vec{L}^2 (orbitalnego momentu pędu). Zapiszmy więc

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = A_{lm} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta), \quad (\text{D.33})$$

gdzie stała normalizacyjna wynika z równania (D.28) dla $m \geq 0$ lub z (D.30) dla $m < 0$.

Równanie własne dla operatora L_z (w reprezentacji położeniowej, (patrz (14.23c)) ma postać

$$L_z Y_{lm} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}. \quad (\text{D.34})$$

Po wstawieniu harmoniki (D.33) od razu otrzymujemy

$$\begin{aligned} L_z Y_{lm} &= -i\hbar A_{lm} \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta) \\ &= m\hbar A_{lm} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta) = m\hbar Y_{lm}, \end{aligned} \quad (\text{D.35})$$

tak jak być powinno.

Odpowiednie równanie różniczkowe dla operatora \vec{L}^2 jest bardziej złożone (patrz (14.34a))

$$\vec{L}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 A_{lm} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (\text{D.36})$$

Różniczkowanie po φ jest trywialne

$$\vec{L}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (\text{D.37})$$

W pozostałąj części równania podstawiamy $x = \cos \theta$. Wobec tego, zgodnie z (C.26) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{lm} &= -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{1}{\sin \theta} \left(-\sin \theta \frac{d}{dx} \right) \left(-\sin^2 \theta \frac{d}{dx} \right) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^{|m|}(x) \\ &= -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[\frac{d}{dx} \left((1-x^2) \frac{d}{dx} \right) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^{|m|}(x) \\ &= -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P_l^{|m|}(x) \end{aligned} \quad (\text{D.38})$$

Z równania spełnianego przez stwarzyszone funkcje Legendre'a wynika, że

$$\vec{L}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 A_{lm} e^{im\varphi} \left[l(l+1) P_l^{|m|}(x) \right] = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}. \quad (\text{D.39})$$

A więc wszystko jest tak jak być powinno. Harmoniki sferyczne istotnie są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.

* * * * *

Dodatek E

Uwagi o wielomianach Laguerre'a

E.1 Podstawy – definicje

Wielomiany Laguerre'a $L_m^{(\alpha)}(x)$ są wielomianami stopnia m . Jako ich definicję można przyjąć wzór Rodriguesa

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{m!} x^{-\alpha} e^x \frac{d^m}{dx^m} (x^{m+\alpha} e^{-x}), \quad (\text{E.1})$$

gdzie przyjmujemy m – liczba naturalna ($m = 0, 1, 2, \dots$), oraz parametr $\alpha > -1$ jest liczbą rzeczywistą. Warto też zwrócić uwagę na czynnik normujący $m!$ w mianowniku wzoru (E.1). Różne źródła w różny sposób określają wspomniany czynnik. Na podstawie wzoru Rodriguesa można łatwo skonstruować wielomiany Laguerre'a w jawnej postaci. Trzy pierwsze wielomiany Laguerre'a, niezbędne do wyznaczenia kilku pierwszych funkcji radialnych atomu wodoropodobnego, są postaci

$$L_0^{(\alpha)}(x) = 1, \quad (\text{E.2a})$$

$$L_1^{(\alpha)}(x) = (\alpha + 1) - x, \quad (\text{E.2b})$$

$$L_2^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{2}(\alpha + 1)(\alpha + 2) - x(\alpha + 2) + \frac{1}{2}x^2. \quad (\text{E.2c})$$

Stosując we wzorze Rodriguesa wzór Leibniza dla pochodnej (rzędu m) iloczynu dwóch funkcji, możemy uzyskać jawne, ogólne wyrażenie dla wielomianów Laguerre'a

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \frac{x^k}{k!} \frac{\Gamma(m + \alpha + 1)}{(m - k)! \Gamma(\alpha + k + 1)}. \quad (\text{E.3})$$

Korzystając z uogólnionego rozumienia współczynników dwumianowych (dopuszczającego rzeczywisty górny indeks) możemy zapisać wielomiany Laguerre'a w postaci równoważnej

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \frac{x^k}{k!} \binom{m + \alpha}{k + \alpha}. \quad (\text{E.4})$$

Jeśli parametr α jest liczbą naturalną to funkcje Γ przechodzą w zwykłe silnie i wówczas mamy

$$L_m^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \frac{x^k}{k!} \frac{(m + \alpha)!}{(m - k)! (k + \alpha)!}. \quad (\text{E.5})$$

W wielu zastosowaniach przydaje się fakt, że wielomiany Laguerre'a spełniają równanie różniczkowe

$$x \frac{d^2}{dx^2} w(x) + (\alpha + 1 - x) \frac{d}{dx} w(x) + nw(x) = 0, \quad (\text{E.6})$$

gdzie $w(x) = L_n^{(\alpha)}(x)$.

Wielomiany Laguerre'a mają funkcje tworzącą określona dla $|z| < 1$ w następujący sposób

$$\frac{1}{(1-z)^{\alpha+1}} \exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha)}(x) z^n. \quad (\text{E.7})$$

Odnotujmy jeszcze związek pomiędzy wielomianami Laguerre'a a konfluentną funkcją hipergeometryczną

$${}_1F_1(-m, \alpha, z) = \frac{m! \Gamma(\alpha + 1)}{\Gamma(m + \alpha + 1)} L_m^{(\alpha)}(z). \quad (\text{E.8})$$

E.2 Całki z wielomianami Laguerre'a

Przypadek ogólny

Potrzebować będziemy pewnych całek zawierających wielomiany Laguerre'a. Rozważmy więc następującą całkę z dwóch funkcji tworzących (E.7) parametryzowanych przez z i t

$$J(a) = \int_0^\infty dx x^{a-1} e^{-x} \frac{\exp\left(-\frac{xz}{1-z}\right)}{(1-z)^{\alpha+1}} \frac{\exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right)}{(1-t)^{\beta+1}}, \quad (\text{E.9})$$

gdzie przyjmujemy $a > 0$. Po uporządkowaniu wykładników funkcji eksponencjalnych nie jest trudno obliczyć tę całkę. Z drugiej strony możemy rozwiniąć funkcje tworzące wielomianów Laguerre'a według (E.7). Całkę $J(a)$ obliczoną z (E.9) porównujemy z rozwinieciem i otrzymujemy

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^\infty dx x^{a-1} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\beta)}(x) &= \\ &= \frac{\Gamma(a)}{(1-z)^{1+\alpha-a} (1-t)^{1+\beta-a} (1-zt)^a}. \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

Warto przypomnieć rozwinięcie dla dowolnego, rzeczywistego b i dla $|x| < 1$

$$(1-x)^b = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} (-b)_k, \quad (\text{E.11})$$

gdzie $(z)_k = z(z+1)(z+2) \dots (z+k-1)$. Dla b całkowitego dodatniego szereg urywa się i redukuje do dwumianu Newtona. Iloczyn $(z)_k$ nazywamy symbolem Pochhammera. Zawiera on k czynników. Dla $z \neq -n$ (nie będącego ujemną liczbą całkowitą) mamy

$$(z)_k = \frac{\Gamma(z+k)}{\Gamma(z)}, \quad \text{przy czym} \quad (z)_0 = 1. \quad (\text{E.12})$$

Całka ortogonalizacyjna. Rodziny wielomianów Laguerre'a

Relacja (E.10) jest szczególnie interesująca dla przypadku $\alpha = \beta = a - 1$. Dwa pierwsze czynniki mianownika prawej strony dają jedynki. Mamy prosty przypadek

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^{\infty} dx x^{\alpha} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) &= \Gamma(\alpha + 1)(1 - zt)^{-(\alpha+1)} \\ &= \Gamma(\alpha + 1) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(zt)^k}{k!} (\alpha + 1)_k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(zt)^k}{k!} \Gamma(\alpha + k + 1), \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

gdzie skorzystaliśmy z rozwinięcia (E.11) i własności symbolu Pochhammera (E.12) dla $\alpha + 1 > 0$. Po prawej stronie równości (E.13) zmienne z i t występują zawsze w tej samej potędze. A zatem po lewej stronie wyrazy z $m \neq n$ muszą znikać, łatwo więc odczytujemy

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{\alpha} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) = \delta_{mn} \frac{\Gamma(\alpha + m + 1)}{m!}. \quad (\text{E.14})$$

Jest to relacja ortogonalności dla rodziny wielomianów Laguerre'a z ustalonym górnym indeksem α . Zapewnia ona ortogonalność radialnych funkcji falowych atomu wodoropodobnego ze względu na ogólną liczbę kwantową. Zauważmy, że ze względu na różnie przyjmowane czynniki normujące w definicjach (E.1) lub (E.3) znajdujemy w podręcznikach różne wersje całki ortogonalizacyjnej.

W szczególności, z (E.14), dla $\alpha = 2l + 1$ oraz $n = m = n - l - 1$ otrzymujemy

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{2l+1} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2 = \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (\text{E.15})$$

Całki w rodzinie wielomianów o określonym górnym indeksie

Ogólne wyrażenie (E.10) pozwala rozpatrywać wiele różnych przypadków. Ze względu na potrzeby związane z mechaniką kwantową dalsze rozważania ograniczymy do przypadku, w którym oba górne indeksy wielomianów Laguerre'a są jednakowe $\alpha = \beta$, a więc do rodziny wielomianów ortogonalnych. Ponadto przyjmiemy wykładnik a w postaci $a = \alpha + 1 + q > 0$, gdzie dopusczamy q jako dowolną liczbę rzeczywistą spełniającą podany warunek. Z ogólnej relacji (E.10) otrzymujemy wówczas

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^{\infty} dx x^{\alpha+q} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) &= \\ &= (1 - z)^q (1 - t)^q (1 - zt)^{-(\alpha+q+1)} \Gamma(\alpha + q + 1). \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Stosując relacje (E.11) i (E.12) przekształcamy prawą stronę

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m t^n \int_0^{\infty} dx x^{\alpha+q} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) &= \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{k+p} t^{k+s}}{p! s! k!} (-q)_p (-q)_s \Gamma(\alpha + q + k + 1). \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Sumy po obu stronach nie są identyczne. Porównując współczynniki przy jednakowych potęgach z oraz t widzimy, że indeksy sumowania powiązane są warunkami

$$\begin{aligned} m = k + p &\Rightarrow p = m - k, \\ n = k + s &\Rightarrow s = n - k. \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

A więc przy wybranych m i n indeksy p i s są jednoznacznie określone przez m , n oraz k . Każdemu wyrazowi po lewej odpowiada więc po prawej stronie pojedyncza suma względem indeksu k . W ten sposób z (E.17) otrzymujemy (przy warunku $q + \alpha > -1$)

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha+q} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-q)_{m-k} (-q)_{n-k}}{(m-k)! (n-k)!} \frac{\Gamma(\alpha + q + k + 1)}{k!}. \quad (\text{E.19})$$

Suma po k tak naprawdę jest skończona. Wynika to stąd, że argumenty silni w mianowniku nie mogą być ujemne. Warunki te muszą być spełnione równocześnie. A zatem można je zapisać wspólnie

$$k \leq k_{\max} = \min(m, n). \quad (\text{E.20})$$

A więc w (E.19) suma po k jest skończona i górną granicą sumy jest k_{\max} . Całka (E.19) wraz z warunkiem (E.20) stanowi wynik, który będziemy dalej badać. Pewne uproszczenia możemy dostać rozpatrując bardziej konkretne przypadki, w których symbol Pochhammerra przyjmuje prostą postać.

Przypadek szczególny: $\alpha = \beta$ oraz $q \geq 0$

Jeżeli $q \geq 0$ to z definicji symbolu Pochhammerra wynika

$$\frac{1}{p!} (-q)_p = (-1)^p \binom{q}{p}, \quad (\text{E.21})$$

gdzie symbol Newtona ponownie rozumiemy w sensie uogólnionym. Wówczas z (E.19) przy uwzględnieniu (E.20) dostajemy

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^{\alpha+q} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) &= \\ &= \sum_{k=0}^{k_{\max}} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(\alpha + q + k + 1)}{k!} \binom{q}{m-k} \binom{q}{n-k}. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Biorąc pod uwagę własność symetrii współczynników dwumianowych mamy

$$\binom{q}{m-k} = \binom{q}{q-m+k} \quad (\text{E.23})$$

Znów więc mamy warunki $q - m + k \geq 0$ oraz analogicznie $q - n + k \geq 0$. Wobec tego w sumie po k nie znikają tylko te człony, dla których k jest najmniejszą liczbą całkowitą spełniającą warunek

$$k \geq k_{\min} = [\max(m - q, n - q)], \quad (\text{E.24})$$

gdzie $[.]$ oznacza część całkowitą. Suma w (E.22) jest więc jeszcze bardziej ograniczona.

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^{\alpha+q} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^{(\alpha)}(x) &= \\ &= \sum_{k=k_{min}}^{k_{max}} (-1)^{m+n} \frac{\Gamma(\alpha + q + k + 1)}{k!} \binom{q}{m-k} \binom{q}{n-k}. \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

W przypadku dowolnego q rzeczywistego niewiele możemy dalej zrobić. Nietrudno jest, na przykład przyjąć, że q jest nieujemną liczbą całkowitą. Zauważmy, że w tej sytuacji może się tak zdarzyć, iż dla pewnych par (m, n) nie da się znaleźć indeksów k spełniających jednocześnie warunki (E.20) i (E.24). Oczywiście wtedy całka występująca po lewej stronie wzoru (E.25) jest równa zeru.

Jako przykład takiej sytuacji rozważmy $q = 0$. Warunek dla k ma postać

$$q = 0, \quad \Rightarrow \quad \min(m, n) \geq k \geq \max(m, n). \quad (\text{E.26})$$

Jeśli $m \neq n$ to oczywiście nie może on być spełniony przez jakąkolwiek liczbę całkowitą k . A więc wtedy całka po lewej (E.25) znika. Jedynie dla przypadku $m = n$ możliwe jest $k = m$. Łatwo sprawdzić, że wtedy odtwarza się całka ortogonalizacyjna (E.14).

Przypadek szczególny: $\alpha = \beta$, $m = n$ oraz $q = j \geq 0$ – całkowite

W konkretnych zastosowaniach potrzebujemy całek, w których $\alpha = \beta$, $m = n$ oraz q jest nieujemną liczbą całkowitą $q = j \geq 0$. Wówczas $k_{min} = m - j$, zaś $k_{max} = m$. Ze wzoru (E.25) otrzymujemy

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha+j} e^{-x} [L_m^{(\alpha)}(x)]^2 = \sum_{k=m-j}^m \frac{\Gamma(\alpha + j + k + 1)}{k!} \binom{j}{m-k}^2, \quad (\text{E.27})$$

Wygodnie jest wprowadzić nowy indeks sumowania $s = k + j - m$, który przebiega zbiór $(0, 1, 2, \dots, j)$. W ten sposób całka (E.27) przybiera postać

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha+j} e^{-x} [L_m^{(\alpha)}(x)]^2 = \sum_{s=0}^j \frac{\Gamma(\alpha + m + s + 1)}{(m - j + s)!} \binom{j}{s}^2, \quad (\text{E.28})$$

gdzie wykorzystaliśmy również własność symetrii (E.23).

Uzyskana relacja (E.28) jest pozyteczna przy obliczaniu całek zawierających funkcje radialne atomu wodoropodobnego. Bez trudu z (E.28) otrzymujemy całki dla $j = 0, 1, 2$. Dla $j = 0$ oczywiście ponownie dostajemy całkę ortogonalizacyjną (E.14). Pomijając bardzo proste obliczenia podajemy dwie następne całki. Całka z $j = 1$ pojawia się przy normowaniu, natomiast przypadek $j = 1$ mamy przy obliczaniu wartości oczekiwanej promienia atomu wodoropodobnego. Odpowiednie całki wynoszą

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha+1} e^{-x} [L_m^{(\alpha)}(x)]^2 = (2m + \alpha + 1) \frac{\Gamma(\alpha + m + 1)}{m!} \quad (\text{E.29a})$$

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha+2} e^{-x} [L_m^{(\alpha)}(x)]^2 = [(\alpha + 1)(\alpha + 6m + 2) + 6m^2] \frac{\Gamma(\alpha + m + 1)}{m!}. \quad (\text{E.29b})$$

Zwróćmy uwagę, że dla wielomianów Laguerre'a występujących w funkcjach radialnych mamy $\alpha = 2l + 1$ oraz $m = n - l - 1$. Wobec tego,

$$\int_0^\infty dx x^{2l+2} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2 = 2n \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \quad (\text{E.30a})$$

$$\int_0^\infty dx x^{2l+3} e^{-x} \left[L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x) \right]^2 = 2(3n^2 - l(l+1)) \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \quad (\text{E.30b})$$

Przypadek szczególny $\alpha = \beta, m = n$ oraz $q < 0$

Ponownie korzystamy ze wzoru (E.19), w którym teraz przyjmujemy $q = -|q|$, przy warunku $|q| < \alpha + 1$. Jak łatwo sprawdzić, symbol Pochhammera i współczynnik dwumianowy spełniają relację

$$\frac{(|q|)_p}{p!} = \binom{|q| + p - 1}{p}. \quad (\text{E.31})$$

Uwzględniając powyższą formułę otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dx x^{\alpha-|q|} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^\alpha(x) \\ &= \sum_{k=0}^{k_{\max}} \frac{\Gamma(\alpha + k - |q| + 1)}{k!} \binom{|q| + m - k - 1}{m - k} \binom{|q| + n - k - 1}{n - k}, \end{aligned} \quad (\text{E.32})$$

co jest mało pożyteczne, jeśli q jest dowolną liczbą ujemną spełniającą warunek $|q| < \alpha + 1$.

Współczynniki dwumianowe występujące w (E.32) upraszczają się do jedynek, jeśli $q = -1$. Wówczas z (E.32) dostajemy

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha-1} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^\alpha(x) = \sum_{k=0}^{k_{\max}} \frac{\Gamma(\alpha + k)}{k!}, \quad (\text{E.33})$$

gdzie $k_{\max} = \min(m, n)$ zgodnie z warunkiem (E.20).

W tym miejscu warto jest przypomnieć pewne, bardzo użyteczne własności współczynników dwumianowych.

Lemat E.1 *Dla współczynników dwumianowych z rzeczywistym parametrem λ , zachodzi reguła sumacyjna (zwana sumowaniem równoległym)*

$$\sum_{k=0}^M \binom{\lambda + k}{k} = \binom{\lambda + M + 1}{M}. \quad (\text{E.34})$$

Dowód lematu można w prosty sposób przeprowadzić przez indukcję względem liczby całkowitej M . Relację sumowania równoległego można zapisać przez funkcje gamma:

$$\sum_{k=0}^M \frac{\Gamma(\lambda + k + 1)}{k!} = \frac{\Gamma(\lambda + M + 2)}{(\lambda + 1) M!}, \quad (\text{E.35})$$

gdzie czynnik $\Gamma(\lambda + 1)$ się skrócił. Stosując (E.35) (przy $\lambda + 1 = \alpha$) do całki (E.33) otrzymujemy

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha-1} e^{-x} L_m^{(\alpha)}(x) L_n^\alpha(x) = \frac{\Gamma(\alpha + k_{max} + 1)}{\alpha (k_{max})!}. \quad (\text{E.36})$$

W zastosowaniach kwantowo-mechanicznych przydatna nam będzie całka typu (E.36) dla przypadku $m = n$. W tej sytuacji, ze wzoru (E.36) dostajemy

$$\int_0^\infty dx x^{\alpha-1} e^{-x} [L_m^{(\alpha)}(x)]^2 = \frac{\Gamma(\alpha + m + 1)}{m! \alpha}. \quad (\text{E.37})$$

Jeżeli jeszcze położymy $\alpha = 2l + 1$ oraz $m = n - l - 1$ to wówczas

$$\int_0^\infty dx x^{2l} e^{-x} [L_{n-l-1}^{(2l+1)}(x)]^2 = \frac{(n+l)!}{(2l+1)(n-l-1)!}. \quad (\text{E.38})$$

* * * * *

Bibliografia

- [1] V. Acosta, C. L. Cowan, B. J. Graham, *Podstawy fizyki współczesnej*, PWN, Warszawa 1981.
- [2] L. E. Ballentine *Quantum mechanics. A modern approach* World Scientific Publishing, Singapore 1998-2000.
- [3] G. Białykowski, *Stare i nowe drogi fizyki. U źródeł fizyki współczesnej*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1980.
- [4] G. Białykowski, *Stare i nowe drogi fizyki. Fizyka XX wieku*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1982.
- [5] G. Białykowski, *Stare i nowe drogi fizyki. Fizyka dnia dzisiejszego*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1985.
- [6] F. W. Byron, R. W. Fuller, *Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej*, PWN, Warszawa 1973.
- [7] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Wiley-Interscience, New York 1991.
- [8] R. M. Eisberg, *Podstawy fizyki współczesnej*, PWN Warszawa 1981.
- [9] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Wykłady z mechaniki statystycznej*, PWN, Warszawa 1980.
- [10] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Feynmana wykłady z fizyki*, PWN, (istnieje kilka wydań; autor dysponuje tym z 1974 roku).
- [11] H. Haken, *Światło. Fale, fotony, atomy*, PWN, Warszawa 1993.
- [12] G.A. Korn, T.M. Korn, *Matematyka dla pracowników naukowych i inżynierów*, PWN Warszawa 1983.
- [13] A. Mostowski, M. Stark, *Elementy algebry wyższej*, PWN, Warszawa 1972 (istnieją nowsze wydania).
- [14] R. Penrose, *Droga do rzeczywistości. Wyczerpujący przewodnik po prawach rządzących Wszechświatem*, Prószyński i S-ka, Warszawa 2007.
- [15] *Poradnik matematyczny*, red. I. Dziubiński, T. Świątkowski, PWN Warszawa 1980.
- [16] L. Schwartz, *Metody matematyczne w fizyce*, PWN, Warszawa 1984.
- [17] A. K. Wróblewski, *Historia fizyki*, PWN Warszawa 2007.

Skorowidz

- absorpcja, 337
- amplituda prawdopodobieństwa, 78
- anomalny efekt Zeemana, 252
- atom w polu fali elektromag., 323, 602
 - cechowanie Coulomba, 324, 325
 - czas życia stanu wzbudzonego, 341
 - fala płaska, 325
 - hamiltonian atomowy, 324
 - hamiltonian oddziaływania, 325, 327
 - prawdopodob. absorpcji, 327, 331, 332
 - prawdopodob. emisji, 327, 331, 332
 - przybliżenie dipolowe, 328
 - reguły wyboru, 333
 - polaryzacja kołowa, 334
 - polaryzacja liniowa, 333
 - stosowalność rachunku zaburzeń, 335, 336
- współczynnik A Einsteina, 341
- współczynniki Einsteina, 340
- atom wodoropodobny, 217
 - średnie $\langle r^s \rangle$, 494
 - wzór rekurencyjny, 499
 - degeneracja, 231
 - funkcje falowe, 220
 - funkcje radialne, 489
 - normowanie, 233
 - główna liczba kwantowa, 230
 - hamiltonian, 218
 - kwantowanie energii, 228
 - magnetyczna liczba kwantowa, 230
 - orbitalna liczba kwantowa, 230
 - równanie radialne, 220
 - rekurencja, 227
 - rozwiązywanie, 222
 - szereg potegowy, 225
 - rzędy wielkości, 217
 - stała struktury subtelnej, 232
 - stabilność atomu
 - klasyczna, 218
 - kwantowa, 219
 - termy atomowe, 231
 - widmo hamiltonianu, 221
 - wielomiany Laguerre'a, 490
- baza ortonormalna, 58
 - iloczyn skalarny, 59
 - norma, 59
- bozony, 254
- bra, 126
- całkowity moment pędu, 268
 - baza niesprzężona, 273
 - baza sprzężona, 273
 - operator obniżający, 270
 - operator podnoszący, 270
 - relacje komutacyjne, 270
 - wartości własne, 272, 273
 - wektory własne, 273–275, 277
- cechowanie Coulomba, 324
- częstka swobodna, 157, 379
- czas życia stanu wzbudzonego, 341
- czynnik Landego, 579
- degeneracja wartości własnych, 65
- doświadczenie polaryzacyjne, 30, 343
 - prawdopodob. absorpcji, 33
 - prawdopodob. przejścia, 33, 344
 - trzy polaryzatory, 344
- doświadczenie Sterna-Gerlacha, 252
- doświadczenie Younga
 - zasada nieonaczności, 402
- dodawanie momentów pędu, 268
 - moment całkowity, 269
 - baza niesprzężona, 273
 - baza sprzężona, 273
 - operator obniżający, 270
 - operator podnoszący, 270
 - relacje komutacyjne, 270
 - wartości własne, 272, 273
 - wektory własne, 273–275, 277
 - potrzeba, 268
- dualizm korpuskularno-falowy, 20–33
- dyspersja, 79
 - własności, 80, 81
- dyspersja energii
 - dla superpozycji, 389, 390
- efekt Zeemana

- anomalny, 251
atom wodoropodobny, 249
normalny, 248
elektromagnetyczna fala płaska, 325
gęstość energii, 326
natężenie, 327
pole elektryczne, 326
pole magnetyczne, 326
poprzeczność, 325
element macierzowy operatora, 62
emisja spontaniczna, 337
emisja wymuszona, 337
fale elektromagnetyczne, 20
fermiony, 254
foton, 20
funkcja falowa, 35, 57
iloczyn skalarny, 58
interferencja, 44
interpretacja probabilistyczna, 41
norma, 58
normowanie, 42, 43
przestrzeń Hilberta, 57
warunki ciągłości, 43, 55
zachowanie normy, 46
funkcja falowa środka masy, 208
funkcje operatorowe, 63
gęstość prawdopodobieństwa, 42, 44
grafy Feynmana, 459
hamiltonian, 41, 84, 348
cząstki w polu elektromagnetycznym, 238
efekt Zeemana, 243
harmoniki sferyczne, 198, 466
jawna postać, 200, 469
konstrukcja, 467
normowanie, 468
rekurencja, 200, 470
hipoteza de Broglie'a, 35
iloczyn skalarny, 58
interferencja światła, 21, 23
destruktywna, 23
dyskusja falowa, 22
dyskusja korpuskularna, 24
konstruktywna, 23
jednowymiarowa studnia potencjału, 356
nieskończona, 356
funkcje falowe, 358
kwantowanie energii, 357
równanie Schrödingera, 356
warunki brzegowe, 357
skończona, 360
prawdopodobieństwo, 368
stany związane, 360
poziomy energetyczne, 364
równanie Schrödingera, 361
rezonanse, 373
rozwiązania nieparzyste, 363
rozwiązania parzyste, 363
stany rozproszeniowe, 368
szerokość rezonansów, 377
warunki ciągłości, 361, 362
współczynnik odbicia, 370, 372
współczynnik transmisji, 370, 372, 377
ket, 126
komutator, 60
konfluentna funkcja hipergeomet., 405
moment pędu, 177
iloczyny itp., 182
kanoniczne relacje komutacyjne, 180
klasyczny, 177
kwantowy, 177
relacje komutacyjne, 178, 181
reprezentacja standardowa, 187, 464
wartości własne, 184, 185
wektory własne, 183, 463
nawiasy Poissona
i komutatory, 85
i kwantowanie, 85
klasyczne, 85
nierówność Schwartza, 58
normalny efekt Zeemana, 242, 248
człon diamagnetyczny, 247
człon paramagnetyczny, 246
hamiltonian, 243
potencjał wektorowy, 242
poziomy energetyczne, 249
rzędy wielkości, 244
notacja Diraca, 125
obserwable, 133
operator, 128
operator rzutowy, 129
reguły mnemotechniczne, 132
sprzężenie hermitowskie, 127, 130
obraz Heisenberga, 447–451
ewolucja operatora, 448–450

- operatory, 448
- relacje komutacyjne, 450
- wartości własne operatora, 450
- wektor stanu, 447
- obraz oddziaływania, 451–459
 - ewolucja wektora stanu, 456–459
 - operator ewolucji, 452, 456, 457
 - postać iterowana, 457
 - operatory, 454
 - równanie ruchu, 454
 - relacje komutacyjne, 455
 - równanie Schrödingera, 453, 454
 - rachunek zaburzeń z czasem, 460, 461
 - komentarze, 462
 - prawdopodobieństwo przejścia, 461
 - wektor stanu, 452
- obraz Schrödingera, 446, 447
- obserwabla, 67
- oddziaływanie spin-orbita, 267
- operator ewolucji, 441–446
 - hamiltonian niezależny od czasu, 444
 - hamiltonian zależny od czasu, 444
 - całkowe równanie ruchu, 444
 - szereg iteracyjny, 445
 - uporządkowanie czasowe, 445
 - odwrotność, 443
 - równanie ruchu, 442
 - unitarność, 442
 - własność grupowa, 443
 - własności, 442
 - warunek początkowy, 442
- operator gęstości, 647–661
 - definicja, 649
 - dodatniość, 650
 - hermitowskość, 650
 - hermitowskość - nadmiarowa, 651
 - interpretacja wartości własnych, 654
 - normowanie, 650
 - równanie ruchu, 660
 - równanie von Neumanna, 660
 - rozkład spektralny, 652
 - własności, 651
 - wartość oczekiwana obserwabli, 649, 658
 - wartości własne - nieujemne, 653
- operator gestości
 - stan czysty, 656, 657
 - stan mieszany, 658
- operator hermitowski, 64
 - ortogonalność wektorów własnych, 65
 - podstawowe własności, 64
- wartości własne, 65
- operator liniowy, 60
 - notacja Diraca, 128
- operator pędu, 81
- operator położenia, 81
- operator rzutowy, 129, 438
- operator sprzężony, 62
- operator uporządkowania czasowego, 446
- operatory anihilacji i kreacji, 605
 - operator liczby cząstek, 605
 - podsumowanie, 610
 - relacja komutacyjna, 605
 - stan próżni, 608
 - stany n -częstkowe, 609, 610
 - własności, 606, 608–610
- orbitalny moment pędu, 189
 - elementy macierzowe, 190
 - harmoniki sferyczne, 198, 466
 - inne własności, 189
 - relacje komutacyjne, 189
 - reprezentacja położeniowa, 191
 - wartości i funkcje własne, 196
 - wartości i wektory własne, 190
 - współrzędne sferyczne, 193, 194
- oscylator harmoniczny, 109
 - elementy macierzowe, 119–121, 617
 - energie i funkcje własne, 407, 410
 - energie własne, 613
 - funkcje i energie własne, 117
 - funkcje własne, 117, 414
 - funkcje własne inaczej, 415
 - klasyczny, 109
 - konfluentna funkcja hipergeomet., 405
 - kwantowanie energii, 412
 - normowanie, 409
 - operatory anihilacji i kreacji, 605, 612
 - równanie różniczkowe, 410
 - równanie Schrödingera, 111
 - rekurencja dla szeregu, 411
 - rozwiązywanie przez szereg, 411
 - wielomiany Hermite'a, 408
 - zachowanie asymptotyczne, 113
 - zasada nieoznaczoneści, 121
 - zmienna bezwymiarowa, 113
- pakiet falowy, 379
- amplituda, 380
- gaussowski, 380
 - amplituda fourierowska, 382
 - ewolucja czasowa, 383, 384
 - pęd, 381

- prąd prawdopodobieństwa, 385
- prędkość, 381
- rozmywanie, 386
- rozpływanie, 385
- szerokość, 381
- minimalizacja zas. nieoznaczon., 399, 401
- wartość $\langle p^2 \rangle$, 397
- wartość $\langle p \rangle$, 396
- wartość $\langle x^2 \rangle$, 395
- wartość $\langle x \rangle$, 395
- zasada nieoznaczoności, 401
- pomiar
 - efekty interferencyjne, 73, 74
 - możliwe wyniki, 68
 - prawdopodobieństwo wyniku, 70
 - przypadek z degeneracją, 75, 76
 - redukcja funkcji falowej, 71
- pomiar bez stanu pośredniego, 393
 - interferencja, 393
- pomiar i prawdopodobieństwo, 68
- pomiar i stany pośrednie, 391, 392
- postulaty
 - ewolucja w czasie, 176
 - obserwable, 170
 - prawdopodobieństwa, 172, 173
 - redukcja wektora stanu, 174
 - wektor stanu, 169
 - wyniki pomiaru, 171
- potencjał centralny
 - kwantowy, 209
 - degeneracja, 216
 - funkcje radialne w zerze, 213
 - moment pędu, 210
 - potencjał efektywny, 213
 - równanie radialne, 211
 - radialne funkcje falowe, 212
 - ZZOK, 210
- prąd prawdopodobieństwa, 44
 - ciągłość, 45
- prawdopodobieństwo przejścia, 306
- przestrzeń Hilberta, 57
 - baza ortonormalna, 58
- przybliżenie dipolowe, 328
- równania Ehrenfesta, 97
 - granica klasyczna, 98
- równanie Kleina-Gordona, 352
- równanie Schrödingera, 441
 - częstka swobodna, 50
 - dla jednej cząstki, 36
 - jako postulat, 41
- podstawowe własności, 37
- stacjonarne, 48–55
- uzasadnienie, 38
- zachowanie normy, 46
- równanie Schrödingera, 87
 - jednowymiarowa studnia potencjału skończona, 361
 - jednowymiarowa studnia potencjału nieskończona, 356
 - jednowymiarowe, 353
 - parzystość, 355
 - wronskian, 354
 - oscylator harmoniczny, 111
 - radialne, 211
 - stacjonarne, 89
 - zachowanie normowania, 88
- równanie von Neumanna, 660
- rachunek zaburzeń stacjonarny, 287
- równania dla poprawek, 291
- usuwanie degeneracji, 300
- bez degeneracji
 - ortogonalność poprawek, 291
 - poprawki drugiego rzędu, 295
 - problem normowania, 293
 - podstawowe założenia, 287
 - poprawki drugiego rzędu, 293
 - porawki pierwszego rzędu, 292
 - rozwinięcia perturbacyjne, 289
 - z degeneracją, 296
 - formalizm, 297
 - macierz zaburzenia, 299
 - podsumowanie, 301
- rachunek zaburzeń z czasem
 - absorpcja, 315
 - emisja, 315
 - funkcja pomocnicza $f_t(x)$, 310
 - funkcja pomocnicza $g_t(x)$, 312
 - istota problemu, 303, 304
 - obraz oddziaływania, 460, 461
 - prawdopodobieństwo przejścia, 461
 - podsumowanie, 319
 - prawdopodobieństwo przejścia, 306, 307
 - przybliżenie rezonansowe, 313
 - szerokość rezonansu, 317
 - warunki stosownalności, 318
 - zaburzenie harmoniczne, 308
 - prawdopodobieństwo przejścia, 309
 - zaburzenie stałe, 310

- radialne funkcje falowe, 212
redukcja funkcji falowej, 71
reguły wyboru, 333
relacja zupełności, 59
reprezentacja pędowa
 funkcja falowa, 152
 operator pędu, 152, 153
 operator położenia, 153
 pary fourierowskie, 156
 związek z położeniową, 154
reprezentacja położeniowa, 146
 definicja, 146
 funkcje własne pędu, 156
 kłopoty interpretacyjne, 158
 operator pędu, 151
 operator położenia, 149
 operatorzy, 149
 ortogonalność i zupełność, 147
 pary fourierowskie, 156
 zasada odpowiedniości, 151
 związek z pędową, 154
reprezentacje, 135
 elementy macierzowe, 142
 iloczyn operatorów, 140
 iloczyn skalarny, 138
 intuicyjne wprowadzenie, 135
 normowanie, 139
 operatorzy, 144
 ortonormalność i zupełność, 136
 pary fourierowskie, 156
 projektor, 438
 reprezentacje ketów i bra, 138
 rozkład spektralny, 439
 rozkład Plancka, 339
 rozkład spektralny, 439
 podstawowa idea, 32
ruch w polu elektromagnetycznym, 501
 klasyczny, 501
 cechowanie, 505
 cechowanie potencjałów, 502
 hamiltonian, 504, 505
 potencjał uogólniony, 502, 504
 siła Lorentza, 503
 kwantowy
 ciągłość prawdopodobieństwa, 242
 hamiltonian, 238
 niezmienniczość przy cechowaniu, 240
 prąd prawdopodobieństwa, 242
 kwantowy
 przybliżenie półklasyczne, 238
- spójność światła, 24
spin, 253
 operatory i spinory, 261, 524
 relacje komutacyjne, 253
 spinory, 259, 522
 teoria Pauliego, 253
 współczynnik giromagnetyczny, 253
spin $1/2$, 516
 macierze Pauliego, 256
 własności, 257
 notacja, 516
 obliczanie prawdopodobieństw, 262
 operatory orbitalne, 525
 operatory spinu, 516
 spin w dowolnym kierunku, 518
 wartości oczekiwane, 521
 wartości własne, 518
 wektory własne, 518
 spinory, 259, 522
sprzężenie ze stanami continuum, 320
 złota reguła Fermiego, 322
stała Plancka, 20
stała struktury subtelnej, 232
stacjonarne równanie Schrödingera, 89
 ewolucja czasowa, 89
stan czysty, 654, 655, 657
stan mieszany, 654, 656, 657
stan stacjonarny
 wartości oczekiwane, 93
stany continuum, 320
stany rozproszeniowe, 54, 350
stany związane, 54, 350
stwarzyszone wielomiany Laguerre'a, 490
symetryzacja operatorów, 83
twierdzenie o wiriale, 398
układ środka masy, 205
 funkcja falowa środka masy, 208
hamiltonian, 207
operator momentu pędu, 206
operatory pędu, 205, 207
operatory położenia, 205
- wartość oczekiwana
 dla superpozycji, 389
 ewolucja czasowa, 95
wartość oczekiwana obserwabli, 77–79
wektory stanu, 125
wielomiany Hermite'a, 408
 całka ortogonalizacyjna, 720

- całki, 719, 722
- funkcja tworząca, 716
- równanie Hermite'a, 718
- relacje rekurencyjne, 717
- wzór Rodriguesa, 715
- współczynnik A Einsteina, 341
- współczynnik giromagnetyczny, 253
- współczynnik odbicia, 370
- współczynnik transmisji, 370
- współczynniki A i B Einsteina, 337
 - absorpcja, 337
 - emisja spontaniczna, 337
 - emisja wymuszona, 337
 - równowaga we wnęce, 338
 - rozkład Plancka, 339
- współczynniki Clebscha-Gordana, 279
 - nierówność trójkąta, 280
 - relacje ortogonalności, 281, 282
 - relacje rekurencyjne, 283
 - warunek dla liczby M , 281
 - wybór fazy, 284
- współczynniki Einsteina, 340
- złota reguła Fermiego, 322
- zagadnienie dwóch ciał, 205
- zagadnienie własne dla operatora, 62
- zasada nieoznaczości, 100
 - średnie i dyspersje, 100
 - doświadczenie Younga, 402
 - dyskusja, 104
 - energia–czas, 106
 - formalna postać, 102
 - minimalizacja - pakiet falowy, 399, 401
 - położenie i pęd, 104
 - warunki minimalizacji, 103
- zasada nieoznaczości energia-czas, 662–667
- zasada odpowiedniości, 83
- zasada superpozycji, 36
- ZZOK – zupełny zbiór obserwabli komutujących, 161–164, 166