

KVANTNA MEHANIKA

Pregled formula

Velimir Labinac

Sveučilište u Rijeci, Odjel za fiziku

E-mail: `velimir.labinac@ri.ht.hr`

WWW: `http://www.phy.uniri.hr/~vlabinac`

23. ožujka 2023.

Sadržaj

I SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA U 1-D	7
1 Valna funkcija	7
1.1 Schrödingerova jednađžba	7
1.2 Statistička interpretacija	7
1.3 Normalizacija	7
1.4 Opservable	8
1.4.1 Primjeri opservabli	8
1.5 Prosječna vrijednost operatora	8
1.6 Princip neodređenosti za položaj i impuls	9
1.7 Struja vjerojatnosti	9
2 Osnovna svojstva Schrödingerove jednađžbe	10
2.1 Vremenski-neovisna Schrödingerova jednađžba	10
2.2 Stacionarna stanja	10
2.3 Jednađžba svojstvenih vrijednosti za hamiltonijan H	10
2.3.1 Hamiltonijan i ukupna energija	11
2.4 Svojstvene funkcije hamiltonijana H	11
2.4.1 Skup funkcija $\{u_n(x)\}$ je potpun i ortonormiran.	11
2.5 Rubni uvjeti za valnu funkciju	12
2.6 Ehrenfestov teorem	12
3 Potencijalna jama	13
3.1 Vezana stanja i stanja raspršenja	13
3.2 Beskonačna potencijalna jama	13
3.3 Konačna potencijalna jama	14
3.3.1 Vezana stanja: $-V_0 < E < 0$	14
3.3.2 Stanja raspršenja: $E > 0$	16
4 Slobodna čestica	17
4.1 Ravni val	17
4.2 Valni paket	17
5 Potencijal oblika delta-funkcije	18
5.1 Potencijal oblika delta-funkcije	18
5.1.1 Vezano stanje: $E = - E < 0$	18
5.1.2 Stanja raspršenja: $E > 0$	19
6 Harmonički oscilator	20
6.1 Analitička metoda	20
6.1.1 Valne funkcije i energije harmoničkog oscilatora	20
6.1.2 Valna funkcija i energija osnovnog stanja	20
6.2 Algebarska metoda	20
6.2.1 Operatori podizanja i spuštanja	20
6.2.2 Komutator	21

II POSTULATI KVANTNE MEHANIKE	22
7 Ket i bra vektori. Hermitski operatori	22
7.1 Ket vektori	22
7.2 Baza vektorskog prostora	22
7.2.1 Primjer: vektorski prostor V^3	22
7.3 Bra vektori	22
7.4 Skalarni produkt	23
7.5 Ortogonalnost	23
7.6 Ortonormirana baza	23
7.7 Norma vektora	23
7.8 Zapis vektora u ortonormiranoj bazi	23
7.9 Relacija potpunosti	24
7.10 Zapis vektora pomoću jednostupčane matrice	24
7.11 Prikaz skalarnog produkta u zadanoj bazi	25
7.12 Prebrojiva i neprebrojiva baza	25
7.13 Zapis vektora u ortonormiranoj, neprebrojivoj bazi	25
7.14 Linearne transformacije (linearni operatori)	26
7.15 Zapis operatora u prebrojivoj, ortonormiranoj bazi	26
7.16 Zapis operatora u neprebrojivoj, ortonormiranoj bazi	26
7.17 Zapis operatora pomoću ket i bra vektora	27
7.18 Svojstvene vrijednosti i svojstveni vektori	27
7.19 Postupak traženja svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora	28
7.20 Degenerirane svojstvene vrijednosti	28
7.21 Hermitski operatori	29
7.22 Svojstva hermitskih operatora	29
7.23 Dijagonalna matrica	29
8 Valne funkcije i vektori stanja	30
8.1 Skalarni produkt valnih funkcija	30
8.1.1 Primjeri	30
8.2 Primjeri baza	31
8.2.1 Operator položaja	31
8.2.2 Operator impulsa	31
8.3 Valna funkcija iz impulsnog prostora	31
8.4 Važni matični elementi operatora položaja i impulsa	31
8.5 Ravni val i Fourierova transformacija	32
9 Postulati kvantne mehanike	33
9.1 Komutator	33
9.1.1 Svojstva komutatora	33
9.2 Fundamentalne komutacijske relacije	33
9.3 Kompatibilne opservable	33
9.4 Potpun skup komutirajućih operatora	33
9.4.1 Primjer 1: slobodna čestica u 3-D	34
9.4.2 Primjer 2: elektron u vodikovom atomu	34
9.5 Princip neodređenosti	34
9.5.1 Primjer	34
9.6 Derivacija prosječne vrijednosti operatora	35
9.7 Postulati kvantne mehanike	35

9.7.1	Amplituda vjerojatnosti	36
III	ANGULARNI MOMENT	37
10	Orbitalni angularni moment	37
10.1	Uvod	37
10.2	Definicija orbitalnog angularnog momenta	37
10.3	Komutacijske relacije	37
10.3.1	Transpozicija	38
10.4	Zapis operatora L_z u bazi $\{ \mathbf{r}\rangle\}$	38
10.5	Svojstvene vrijednosti i svojstvene funkcije za L_z	38
10.6	Operator \mathbf{L}^2	39
10.7	Zapis operatora \mathbf{L}^2 u bazi $\{ \mathbf{r}\rangle\}$	39
10.8	Svojstvene vrijednosti i svojstvene funkcije za \mathbf{L}^2	39
10.9	Zajednička baza za L_z i \mathbf{L}^2	39
11	Spin	40
11.1	Definicija	40
11.1.1	Primjeri	40
11.2	Zajednička baza za \mathbf{S}^2 i S_z	40
11.3	Spin $s = 1/2$	40
11.3.1	Dvokomponentni spinori	41
11.3.2	Paulijeve matrice	41
11.3.3	Zapis pomoću ket i bra vektora	42
11.3.4	Primjer	42
11.4	Orbitalni i spinski prostor	42
11.4.1	Primjer	42
12	Zbrajanje angularnih momenata	43
12.1	Opis u bazi $\{ j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$	43
12.1.1	Komutacijske relacije	43
12.1.2	Kvantni brojevi j_α, m_α	43
12.1.3	Relacije ortonormiranosti	44
12.2	Opis u bazi $\{ j_1 j_2; jm\rangle\}$	44
12.2.1	Komutacijske relacije	44
12.2.2	Kvantni brojevi j, m	44
12.2.3	Relacije ortonormiranosti	44
12.3	Clebsch-Gordanovi koeficijenti	45
12.3.1	Svojstva Clebsch-Gordanovih koeficijenata	45
12.4	Dvije čestice sa spinom $1/2$	45
IV	SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA U 3-D	47
13	Sferno-simetrični potencijal	47
13.1	Schrödingerova jednadžba u 3-d	47
13.2	Statistička interpretacija	47
13.3	Vremenski-neovisna Schrödingerova jednadžba	47
13.4	Stacionarna stanja	48
13.5	Struja vjerojatnosti	48
13.6	Ehrenfestov teorem	48

13.7	Schrödingerova jednađba u sfernim koordinatama	48
13.7.1	Laplaceov operator u sfernim koordinatama	48
13.7.2	Orbitalni angularni moment	48
13.7.3	Radijalna Schrödingerova jednađba	49
13.7.4	Normalizacija funkcije $u(r)$	49
14	Vodikov atom	50
14.1	Vodiku slični ioni	50
14.2	Radijalna jednađba	50
14.2.1	Funkcije $\{R_{nl}\}$	51
14.3	Kvantni brojevi u vodikovom atomu ili vodikovom sličnom ionu	51
14.3.1	Degeneracija	51
14.3.2	Primjer: osnovno i prvo pobuđeno stanje	52
14.4	Korisne formule	52
15	Čestica u električnom i magnetskom polju	53
15.1	Hamiltonijan za česticu u EM polju	53
15.2	Magnetski moment	53
15.2.1	Magnetski moment elektrona	53
15.3	Coulombov izbor	54
15.4	Baždarne transformacije	54
15.5	Schrödingerova jednađba i baždarne transformacije	55
16	Identične čestice	56
16.1	Postulat o simetrizaciji valne funkcije	56
16.1.1	Sustav dviju identičnih čestica	56
16.1.2	Primjer	56
16.1.3	Sustav N identičnih čestica	57
16.1.4	Zapis postulata pomoću valnih funkcija	57
16.1.5	Primjer	58
16.2	Bozoni i fermioni	58
16.3	Paulijev princip isključenja	58
16.4	Sustavi neinteragirajućih čestica	59
16.4.1	Slaterova determinanta	59
V	APROKSIMATIVNE METODE. TEORIJA RASPRŠENJA	60
17	Varijacijski princip	60
18	Vremenski-neovisan račun smetnje: nedegenerirana stanja	61
18.1	Nesmetani i smetani problem	61
18.1.1	Osnovne pretpostavke	61
18.2	Korekcije energije i vektora stanja	61
18.2.1	Korekcije prvog reda	62
18.2.2	Korekcije drugog reda	62
18.2.3	Konvergenција rješenja	62
18.3	Normalizacija	62

19 Vremenski-neovisan račun smetnje: degenerirana stanja	63
19.1 Početne pretpostavke	63
19.2 Prvi red računa smetnje	63
19.3 Teorem o dijagonalizaciji smetnje	64
19.3.1 Napomena	64
20 WKB aproksimacija	65
20.1 Valjanost WKB aproksimacije	65
20.2 WKB valne funkcije	65
20.2.1 Područje $E > V(x)$	65
20.2.2 Područje $E < V(x)$	65
20.3 Točke obrata	65
20.4 Izračun WKB energija za vezana stanja	66
20.4.1 Dvije rubne točke na potencijalu $V \rightarrow \infty$	66
20.4.2 Jedna rubna točka na potencijalu $V \rightarrow \infty$	67
20.4.3 Dvije rubne točke na konačnom potencijalu	67
21 Vremenski-ovisan račun smetnje	68
21.1 Podjela	68
21.2 Diracov račun smetnje	68
21.2.1 Schrödingerova jednačica za vremenski-ovisan hamiltonijan	68
21.2.2 Pretpostavke Diracovog računa smetnje	69
21.2.3 Korekcije nultog reda	70
21.2.4 Korekcije prvog reda	70
21.2.5 Korekcije drugog reda	70
21.2.6 Normalizacija	70
21.2.7 Vjerojatnosti prijelaza	70
21.3 Važniji primjeri	71
21.3.1 Konstantna smetnja	71
21.3.2 Harmonička smetnja	71
22 Teorija raspršenja. Bornova aproksimacija	72
22.1 Uvod	72
22.2 Klasična teorija raspršenja	72
22.3 Kvantna teorija raspršenja	72
22.4 Bornova aproksimacija	73
23 Metoda parcijalnih valova	74
23.1 Pretpostavke	74
23.2 Područje detekcije čestica	74
23.3 Područje raspršenja	74
23.4 Udarni presjeci	75
23.5 Fazni pomaci	75
VI PRILOZI	76
24 Fourierov red i Fourierov integral	76
25 Diracova delta funkcija $\delta(x)$	76
26 Hermiteovi polinomi $H_n(x)$	78

27 Legendreovi polinomi $P_l(x)$	79
28 Pridružene Legendreove funkcije $P_l^m(x)$	80
29 Sferni harmonici (kugline funkcije) $Y_l^m(\theta, \phi)$	81
30 Laguerreovi polinomi $L_q(x)$	82
31 Pridruženi Laguerreovi polinomi $L_q^r(x)$	83
32 Sferne Besselove funkcije $j_l(x)$, $n_l(x)$, $h_l^{(1)}(x)$, $h_l^{(2)}(x)$	84
LITERATURA	87

I SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA U 1-D

1 Valna funkcija

1.1 Schrödingerova jednadžba

Temeljna jednadžba nerelativističke kvantne mehanike je Schrödingerova jednadžba

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.1)$$

U jednadžbi (1.1) m masa je čestice, $V = V(x, t)$ je potencijalna energija, a \hbar je reducirana Planckova konstanta

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad (1.2)$$

Funkcija Ψ koja je rješenje Schrödingerove jednadžbe naziva se valna funkcija

$$\Psi = \Psi(x, t) \quad (1.3)$$

Valna funkcija opisuje kvantno stanje čestice. Ako znamo valnu funkciju za česticu u promatranom kvantnom stanju, onda možemo izračunati i sve ostale dostupne informacije o čestici.

1.2 Statistička interpretacija

Neka je čestica opisana valnom funkcijom Ψ . Vjerojatnost nalaženja čestice dP u trenutku t u intervalu $(x, x+dx)$ jednaka je

$$dP = \Psi^* \Psi dx = |\Psi|^2 dx \quad (1.4)$$

Gornja jednakost predstavlja Bornovu statističku interpretaciju valne funkcije. Vjerojatnost nalaženja čestice P_{ab} u trenutku t u konačnom intervalu (a, b) je

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi|^2 dx \quad (1.5)$$

Veličina

$$\rho(x, t) = \Psi^* \Psi = |\Psi(x, t)|^2 \quad (1.6)$$

naziva se *gustoća vjerojatnosti*. Veličine koje se definiraju i računaju u teoriji vjerojatnosti na sličan način koriste se i u kvantnoj mehanici, što je posljedica Bornove interpretacije kvadrata valne funkcije kao gustoće vjerojatnosti.

1.3 Normalizacija

Zbog statističke interpretacije, valna funkcija mora zadovoljiti uvjet normalizacije

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1.7)$$

Gornju jednakost čitamo: čestica se u trenutku t sigurno nalazi negdje u intervalu $(-\infty, \infty)$. Pri tome valna funkcija mora biti kvadratno-integrabilna da integral bude konačan.

1.4 Opservable

U kvantnoj mehanici mjerljive fizikalne veličine nazivamo opservablama i pridružujemo im linearne operatore s posebnim svojstvima. Jedno od njih je da poprimaju samo realne vrijednosti koje se mogu eksperimentalno izmjeriti.

1.4.1 Primjeri opservabli

- Operator položaja x može poprimiti bilo koju vrijednost iz intervala $(-\infty, \infty)$. Operator impulsa p može, također, poprimiti vrijednosti iz intervala $(-\infty, \infty)$, a rijedak primjer u kojem operator impulsa poprima diskretne vrijednosti je beskonačna potencijalna jama. Kažemo da operatori položaja i impulsa imaju kontinuiran spektar jer mogu poprimiti vrijednosti iz skupa realnih brojeva.

- Kinetička energija T

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (1.8)$$

ima kontinuiran spektar vrijednosti, osim, na primjer, u problemu beskonačne potencijalne jame.

- Potencijalna energija $V = V(x)$ ima kontinuiran spektar.
- Postoje opservable koje mogu poprimiti samo diskretne realne vrijednosti. Kažemo da imaju diskretan spektar. Takva opservabla je orbitalni angularni moment \mathbf{L}

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.9)$$

- Hamiltonijan $H = H(x, p)$ može imati kontinuiran, diskretan ili kontinuiran i diskretan spektar

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.10)$$

1.5 Prosječna vrijednost operatora

Prosječna vrijednost operatora A u kvantnom stanju opisanom valnom funkcijom Ψ definirana je pomoću jednakosti

$$\langle A \rangle_\Psi \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* A \Psi dx \quad (1.11)$$

Drugačija oznaka za prosječnu vrijednost je \bar{A} . Prosječna vrijednost operatora položaja glasi

$$\langle x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx \quad (1.12)$$

Prosječna vrijednost operatora impulsa p jednaka je

$$\langle p \rangle \equiv m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = m \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi|^2 dx \quad (1.13)$$

Gornja jednakost se uz pomoć Schrödingerove jednadžbe može transformirati

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \quad (1.14)$$

S druge strane, ako upotrijebimo definiciju prosječne vrijednosti operatora (1.11), vidimo da je relacija (1.14) dobivena jednostavnom zamjenom

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.15)$$

Operator impulsa u kvantnoj mehanici je diferencijalni operator. Na primjer, operator kinetičke energije dobijemo zamjenom

$$T = \frac{p^2}{2m} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1.16)$$

pa prosječna vrijednost za T glasi

$$\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right] dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx \quad (1.17)$$

Općenito, prosječna vrijednost operatora $Q = Q(x, p)$ je

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \quad (1.18)$$

1.6 Princip neodređenosti za položaj i impuls

Materija posjeduje valna i čestična svojstva. Princip neodređenosti glasi

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.19)$$

i posljedica je valnih svojstava. Ovdje su σ_x, σ_p standardne devijacije operatora x i p

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\ \sigma_p &= \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Drugi naziv za σ_x, σ_p je neodređenost položaja i neodređenost impulsa u stanju Ψ .

1.7 Struja vjerojatnosti

Neka je čestica u stanju $\Psi(x, t)$. Struju vjerojatnosti definiramo izrazom

$$J(x, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \quad (1.21)$$

Za ravni val $\Psi(x, t) = A \exp(ikx - i\omega t)$ je struja vjerojatnosti $J = \hbar k |A|^2 / m$.

2 Osnovna svojstva Schrödingerove jednadžbe

2.1 Vremenski-neovisna Schrödingerova jednadžba

Pretpostavimo da potencijalna energija ne ovisi o vremenu, $V = V(x)$. Schrödingerova jednadžba glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

Rješenje ove jednadžbe je

$$\Psi(x, t) = u(x) e^{-i\omega t} \quad (2.2)$$

gdje je $\omega = E/\hbar$ kružna frekvencija (Einsteinova relacija!), a funkcija $u(x)$ zadovoljava jednadžbu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + V(x) u = Eu \quad (2.3)$$

Ova se jednadžba naziva **vremenski-neovisna** Schrödingerova jednadžba ili **stacionarna** Schrödingerova jednadžba. Konstanta E je **ukupna energija** čestice. Najvećim dijelom vježbi baviti ćemo se upravo tom jednadžbom. Rješavati ćemo probleme u kojima potencijalna energija ne ovisi o vremenu.

Napomena: ako pomnožimo jednadžbu (2.3) s $e^{-i\omega t}$ vidimo da je $\Psi(x, t)$ rješenje i od (2.1). **Opće rješenje** jednadžbe (2.1) dano je izrazom (2.13).

2.2 Stacionarna stanja

Valne funkcije koje opisuju stacionarna stanja su oblika

$$\Psi(x, t) = u(x) e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

Naziv "stacionarno stanje" dano je zbog toga što pripadna gustoća vjerojatnosti ne ovisi o vremenu

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi^* \Psi = \{u^*(x) e^{i\omega t}\} \{u(x) e^{-i\omega t}\} \\ &= u^*(x) u(x) = |u(x)|^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Također, prosječna vrijednost zadanog operatora $Q = Q(x, p)$ u stacionarnom stanju ne ovisi o vremenu

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x) e^{i\omega t} Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) u(x) e^{-i\omega t} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u^*(x) Q \left(x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) u(x) dx \end{aligned} \quad (2.6)$$

Primijetimo, zbog gornje tvrdnje je

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = 0 \quad (2.7)$$

ako prosječnu vrijednost uzimamo u stacionarnom stanju.

2.3 Jednadžba svojstvenih vrijednosti za hamiltonijan H

Napisali smo da je u kvantnoj mehanici opservabla hamiltonijan zbroj operatora kinetičke i operatora potencijalne energije

$$\begin{aligned} H &= T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Vremenski-neovisnu Schrödingerovu jednadžbu (2.3) tada možemo napisati u obliku

$$Hu_E = Eu_E \quad (2.9)$$

gdje smo ukupnoj energiji E pridružili funkciju $u_E(x)$. Ovako napisana jednadžba (2.9) ima oblik jednadžbe *svojstvenih (vlastitih, karakterističnih) vrijednosti* za hamiltonijan H . Funkcije $\{u_E(x)\}$ nazivaju se svojstvene (vlastite, karakteristične) funkcije za H , a energije E su svojstvene (vlastite, karakteristične) vrijednosti od H .

2.3.1 Hamiltonijan i ukupna energija

Pomoću jednadžbe (2.9) možemo izračunati prosječnu vrijednost i prosječnu vrijednost kvadrata hamiltonijana u stacionarnom stanju

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= E \\ \langle H^2 \rangle &= E^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

pa je standardna devijacija od H , ili neodređenost energije u stacionarnom stanju jednaka

$$\sigma_H = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} = 0 \quad (2.11)$$

Drugim riječima, stacionarna stanja su stanja u kojima čestica ima točno određenu energiju. Mjerenje energije čestice koja se nalazi u stacionarnom stanju

$$\Psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.12)$$

dat će energiju E s vjerojatnošću 1.

2.4 Svojstvene funkcije hamiltonijana H

Schrödingerova jednadžba je linearna parcijalna diferencijalna jednadžba. Svaka linearna kombinacija rješenja je opet rješenje Schrödingerove jednadžbe. Ako se radi o Schrödingerovoj jednadžbi u kojoj potencijalna energija ne ovisi o vremenu, tada je valna funkcija

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (2.13)$$

opće rješenje Schrödingerove jednadžbe (2.1). Pri tom su c_n kompleksni koeficijenti, a skup funkcija $\{u_n(x)\}$ su rješenja vremenski-neovisne Schrödingerove jednadžbe

$$Hu_n = E_n u_n \quad (2.14)$$

Rješenja $\{u_n(x)\}$ jednadžbe (2.14) čine *potpun i ortogonalan* skup funkcija.

Napomena: ako vrijedi (2.14) prosječna vrijednost hamiltonijana H u stanju opisanom valnom funkcijom (2.13) je konstantna. Za razliku od stacionarnih stanja (2.12), neodređenost energije u stanju (2.13) je općenito, različita od nule.

2.4.1 Skup funkcija $\{u_n(x)\}$ je potpun i ortonormiran.

Svojstvo potpunosti znači da svaku funkciju $f(x)$ iz prostora na kojem je hamiltonijan zadan možemo razviti u red po skupu $\{u_n(x)\}$

$$f(x) = \sum_n b_n u_n(x) \quad (2.15)$$

Na primjer, u problemu s beskonačnom potencijalnom jamom širine a , svaku funkciju zadanu na intervalu $(0, a)$ možemo razviti u red po rješenjima vremenski-neovisne Schrödingerove jednačbe na tom intervalu.

Svojstvo ortonormiranosti definira se pomoću jednakosti

$$\int u_m^* u_n dx = \delta_{mn} \quad (2.16)$$

Normiranje vršimo sami nakon što smo dobili rješenja $\{u_n(x)\}$

$$\int u_n^* u_n dx = \int |u_n|^2 dx = 1 \quad (2.17)$$

Pomoću svojstva ortonormiranosti nalazimo koeficijente b_n iz (2.15). Pomnožimo cijelu jednačbu s u_n^* i integriramo

$$\int u_m^*(x) f(x) dx = \sum_n b_n \int u_m^*(x) u_n(x) dx = \sum_n b_n \delta_{mn} = b_m \quad (2.18)$$

Koeficijenti b_n su

$$b_n = \int u_n^*(x) f(x) dx \quad (2.19)$$

2.5 Rubni uvjeti za valnu funkciju

U Schrödingerovoj jednačbi javlja se druga derivacija valne funkcije. Nužan uvjet za postojanje druge derivacije je neprekidnost valne funkcije i prve derivacije valne funkcije. Ovo svojstvo koristimo kad rješavamo Schrödingerovu jednačbu u dva (ili više) područja: na granici između dva područja mora vrijediti

$$\begin{aligned} \Psi_1|_{x=a} &= \Psi_2|_{x=a} \\ \left. \frac{\partial \Psi_1}{\partial x} \right|_{x=a} &= \left. \frac{\partial \Psi_2}{\partial x} \right|_{x=a} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Napomena: drugi uvjet u (2.20) vrijedi ako je potencijal u $x = a$ konačan. Na primjer, na rubovima beskonačne, potencijalne jame drugi uvjet nije zadovoljen.

Uvjet kontinuiranosti valne funkcije i njezine derivacije ponekad je korisno zamijeniti uvjetom kontinuiranosti logaritamske derivacije

$$\left. \frac{\partial \ln \Psi_1}{\partial x} \right|_{x=a} = \left. \frac{\partial \ln \Psi_2}{\partial x} \right|_{x=a} \quad (2.21)$$

2.6 Ehrenfestov teorem

Prepostavimo da se čestica giba u polju potencijala $V(x)$. Ehrenfestov teorem glasi

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad (2.22)$$

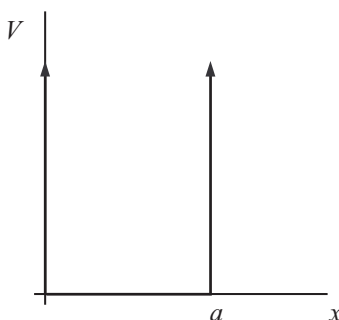
Usporedimo li dobivenu jednakost s Newtonovim zakonom, vidimo da su klasični impuls i silu zamijenile njihove prosječne vrijednosti.

3 Potencijalna jama

3.1 Vezana stanja i stanja raspršenja

Neka su vrijednosti potencijalne energije u točkama $\pm\infty$ jednake $V(\pm\infty)$. Kvantna stanja u kojima je energija $E < V(\pm\infty)$ nazivaju se vezana stanja. Kvantna stanja u kojima je energija $E > V(\pm\infty)$ nazivaju se stanja raspršenja. Najčešće stavljamo $V(\pm\infty) = 0$.

3.2 Beskonačna potencijalna jama



Slika 3.1

Potencijalna energija glasi

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & \text{drugo} \end{cases} \quad (3.1)$$

Vremenski-neovisna Schrödingerova jednačba ima oblik

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = Eu \quad (3.2)$$

Ako uvedemo

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.3)$$

pomoću rubnih uvjeta $u(0) = u(a) = 0$ dolazimo do diskretnih vrijednosti za k

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \quad (3.4)$$

Valne funkcije $u_n(x)$ su

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.5)$$

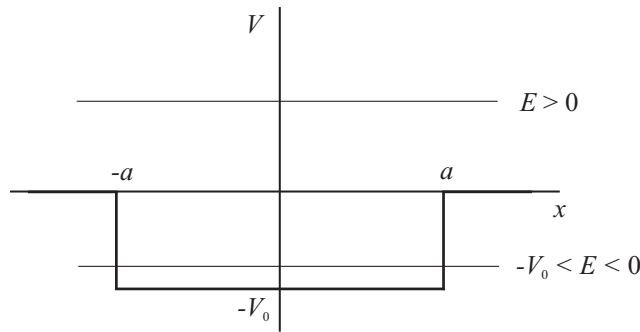
a valne funkcije za stacionarna stanja

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.6)$$

Energije su diskretne

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad (3.7)$$

3.3 Konačna potencijalna jama



Slika 3.2

Potencijalna energija glasi

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & -a < x < a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \quad (3.8)$$

3.3.1 Vezana stanja: $-V_0 < E < 0$

Postavimo: $E = -|E|$. Za $|x| > a$ vremenski-neovisna Schrödingerova jednačba za $u(x)$ glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} = Eu \text{ ili } \frac{d^2 u}{dx^2} - \kappa^2 u = 0 \quad (3.9)$$

gdje smo stavili

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (3.10)$$

Rješenja gornje jednačbe su

$$u(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x}, & x < -a \\ B e^{-\kappa x}, & x > a \end{cases} \quad (3.11)$$

U području $-a < x < a$ vremenski-neovisna Schrödingerova jednačba ima oblik

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} - V_0 u = Eu \quad \text{ili} \quad \frac{d^2 u}{dx^2} + l^2 u = 0 \quad (3.12)$$

gdje je

$$l = \frac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \quad (3.13)$$

Rješenja jednačbe (3.12) su oblika

$$u(x) = C \sin(lx) + D \cos(lx) \quad (3.14)$$

Potencijalna energija je u ovom problemu parna (simetrična) funkcija i zato možemo formirati parno i neparno rješenje (simetrično i antisimetrično). Uzmimo simetrično rješenje

$$u_S(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x}, & x < -a \\ D \cos(lx), & -a < x < a \\ A e^{-\kappa x}, & x > a \end{cases} \quad (3.15)$$

te spojimo rješenja na $x = a$ pomoću logaritamske derivacije. Dobijemo jednačbu za $|E|$

$$\kappa = l \tan(la) \quad (3.16)$$

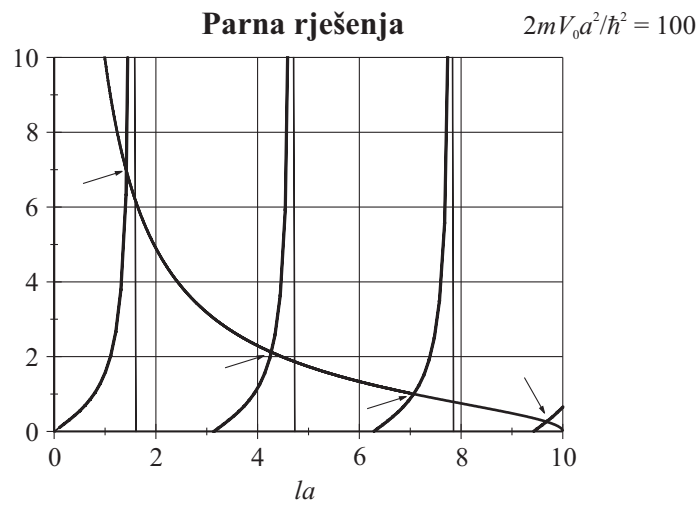
čija su rješenja diskretne vrijednosti. Ako uzmemo antisimetrično rješenje

$$u_A(x) = \begin{cases} B e^{\kappa x}, & x < -a \\ C \sin(lx), & -a < x < a \\ -B e^{-\kappa x}, & x > a \end{cases} \quad (3.17)$$

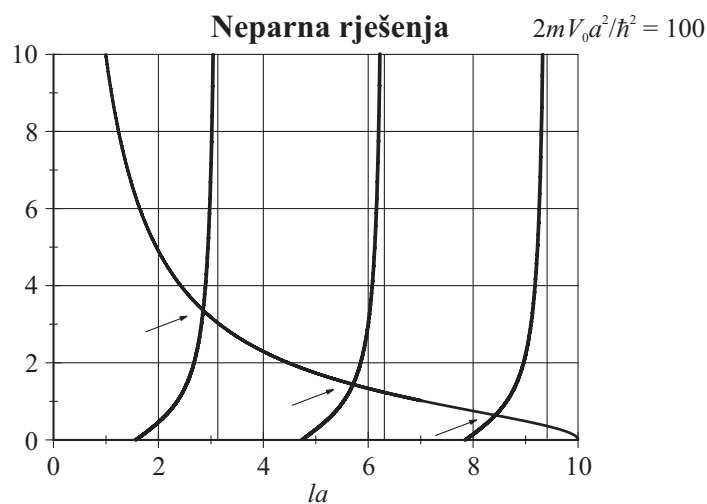
jednadžba iz koje dobivamo diskretne energije je

$$\kappa = -l \cot(la) \quad (3.18)$$

Na Slikama 3.3 i 3.4 prikazana su grafička rješenja jednadžbi (3.16) i (3.18). Strelicama su označene vrijednosti za la iz kojih onda možemo izračunati energije. Primijetimo da je skup rješenja jednadžbi (3.16) i (3.18) konačan, pa je broj energija i odgovarajućih stanja konačan (na donjim slikama je taj broj $4 + 3 = 7$) za razliku od beskonačne potencijalne jame.



Slika 3.3



Slika 3.4

3.3.2 Stanja raspršenja: $E > 0$

Rješenje vremenski-neovisne Schrödingerove jednačbe je

$$u(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx}, & x < -a \\ C \sin(lx) + D \cos(lx), & -a < x < a \\ F e^{ikx}, & x > a \end{cases} \quad (3.19)$$

gdje su

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ l = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar} \quad (3.20)$$

U ovom slučaju energija je E kontinuirana. Koeficijent transmisije jednak je

$$T \equiv \frac{J_t}{J_i} = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E+V_0)} \sin^2 \left(2a \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} \right)} \quad (3.21)$$

a koeficijent refleksije

$$R \equiv \frac{J_r}{J_i} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1 - T \quad (3.22)$$

gdje su J_i , J_r i J_t redom upadna struja, struja refleksije i propuštena struja.

4 Slobodna čestica

4.1 Ravni val

Vremenski-neovisna Schrödingerova jednadžba za slobodnu česticu (potencijalna energija $V(x) = 0$) je oblika

$$\begin{aligned}\frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u &= 0 \\ k^2 &= \frac{2mE}{\hbar^2}\end{aligned}\quad (4.1)$$

Rješenje za (4.1) je

$$u(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (4.2)$$

Rješenje vremenski-ovisne Schrödingerove jednadžbe je

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{-i(kx + \omega t)} \\ \omega &= \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}\end{aligned}\quad (4.3)$$

Valna funkcija (4.3) je superpozicija dva ravna vala: prvi se val širi udesno, drugi ulijevo. Ravni val nije normalizabilna funkcija i stoga ne može opisivati fizikalnu česticu. Bez obzira na to, zbog jednostavnog oblika pogodnog za računanje, upotrebljava se kao matematički model slobodne čestice.

4.2 Valni paket

Na drugoj strani, superpozicija ravnih valova upotrebljava se za opis fizikalne čestice i tada govorimo o valnom paketu

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (4.4)$$

U trenutku $t = 0$ valni paket $\Psi(x, t)$ postaje inverzni Fourierov transformat, a $\Phi(k)$ je Fourierov transformat

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (4.5)$$

Brzina čestice $\langle v \rangle \equiv \langle p \rangle / m$ odgovara grupnoj brzini

$$v_g \equiv \frac{d\omega}{dk} \quad (4.6)$$

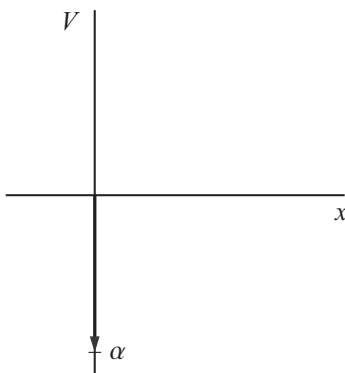
Valni paket za nerelativističku česticu mase m giba se bez znatne promjene oblika u vremenu t ako vrijedi

$$|t| \ll \frac{m\hbar}{(\Delta p)^2} \quad (4.7)$$

gdje je Δp neodređenost impulsa. Za duljinu valnog paketa možemo uzeti neodređenost koordinate, a za vrijeme u kojem valni paket znatno promijeni svoj oblik $m\hbar/(\Delta p)^2$.

5 Potencijal oblika delta-funkcije

5.1 Potencijal oblika delta-funkcije



Slika 5.1

Promatrat ćemo privlačan potencijal

$$V(x) = -\alpha \delta(x), \quad \alpha > 0 \quad (5.1)$$

5.1.1 Vezano stanje: $E = -|E| < 0$

Vremenski-neovisna Schrödingerova jednačina glasi

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \delta(x) u(x) - k^2 u(x) = 0 \quad (5.2)$$

gdje je $k^2 = 2m|E|/\hbar^2$.

U području $x \neq 0$, Schrödingerova jednačina dobiva oblik

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - k^2 u = 0 \quad (5.3)$$

Rješenja ove jednačine su

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{kx}, & x < 0 \\ Be^{-kx}, & x > 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Uvjet neprekidnosti u $x = 0$ daje $A = B$.

Za $x = 0$ postupamo ovako: integriramo li jednačinu (5.2) od $-\varepsilon$ do ε za $\varepsilon \rightarrow 0$, dobijemo uvjet za prekid prve derivacije valne funkcije

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x=0+} - \left. \frac{du}{dx} \right|_{x=0-} = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} u(0) \quad (5.5)$$

Čestica može imati samo jedno vezano stanje s energijom

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \quad (5.6)$$

5.1.2 Stanja raspršenja: $E > 0$

Vremenski-neovisna Schrödingerova jednačba glasi

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \delta(x) u(x) + k^2 u(x) = 0 \quad (5.7)$$

gdje je $k^2 = 2mE/\hbar^2$.

U području $x \neq 0$, Schrödingerova jednačba ima oblik

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u = 0 \quad (5.8)$$

Rješenja ove jednačbe su

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{ikx}, & x > 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

Uvjet neprekidnosti u $x = 0$ daje $A + B = C$.

Integriramo li jednačbu (5.7) oko $x = 0$ od $-\varepsilon$ do ε kad $\varepsilon \rightarrow 0$, dobijemo uvjet za prekid prve derivacije valne funkcije

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x=0+} - \left. \frac{du}{dx} \right|_{x=0-} = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} u(0) \quad (5.10)$$

6 Harmonički oscilator

6.1 Analitička metoda

6.1.1 Valne funkcije i energije harmoničkog oscilatora

Hamiltonijan za harmonički oscilator je

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (6.1)$$

a vremenski-neovisna Schrödingerova jednačina

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u = Eu \quad (6.2)$$

U jednačinu (6.2) pogodno je uvesti bezdimenzijsku varijablu

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (6.3)$$

pa se ona mijenja u

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} = (\xi^2 - K) u \quad (6.4)$$

gdje je $K = 2E/\hbar\omega$. **Konvergentna** rješenja za (6.4) dobijemo ako je $K = 2n + 1$, gdje je n nenegativan cijeli broj. Valne funkcije tada imaju oblik

$$u_n(\xi) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (6.5)$$

pri čemu su $H_n(\xi)$ **Hermiteovi polinomi** stupnja n [Prilozi]. Energije harmoničkog oscilatora su kvantizirane

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (6.6)$$

6.1.2 Valna funkcija i energija osnovnog stanja

Za osnovno stanje, kvantni je broj $n = 0$. Valna funkcija i energija su

$$u_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \\ E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (6.7)$$

6.2 Algebarska metoda

Problem harmoničkog oscilatora može se riješiti i algebarskom metodom, uvođenjem operatora podizanja i spuštanja.

6.2.1 Operatori podizanja i spuštanja

Operator podizanja definiramo relacijom

$$a_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (-ip + m\omega x) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x\right) \quad (6.8)$$

Operator spuštanja definiramo kao

$$a_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (ip + m\omega x) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right) \quad (6.9)$$

Hamiltonijan harmoničkog oscilatora može se pomoću operatora spuštanja i podizanja napisati u obliku

$$H = \hbar\omega \left(a_- a_+ - \frac{1}{2} \right) \quad (6.10)$$

ili

$$H = \hbar\omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) \quad (6.11)$$

Neka je u_n valna funkcija za harmonički oscilator s energijom $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$. Vrijede jednakosti

$$\begin{aligned} a_+ u_n &= \sqrt{n+1} u_{n+1} \\ a_- u_n &= \sqrt{n} u_{n-1} \end{aligned} \quad (6.12)$$

6.2.2 Komutator

Komutator operatora A, B definira se sljedećom relacijom

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (6.13)$$

Komutator za a_+ i a_- jednak je

$$[a_-, a_+] = 1 \quad (6.14)$$

II POSTULATI KVANTNE MEHANIKE

7 Ket i bra vektori. Hermitski operatori

7.1 Ket vektori

U kvantnoj mehanici kvantna stanja opisujemo pomoću valnih funkcija ili, ekvivalentnim zapisom, pomoću Diracovih ket (bra) vektora. Pravila računanja s ket (bra) vektorima jednaka su onima iz teorije vektorskih prostora iz linearne algebre. Pri tome treba paziti da su ket (bra) vektorski prostori nad poljem kompleksnih brojeva (skalara).

Vektor ket zapisujemo ovako

$$|\alpha\rangle \quad (7.1)$$

S ket vektorima računamo kao i s "običnim" vektorima

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle + |\beta\rangle &= |\gamma\rangle \\ \lambda(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) &= \lambda|\alpha\rangle + \lambda|\beta\rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

gdje je $|\gamma\rangle$ vektor ket iz istog vektorskog prostora kao $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, a λ je skalar.

7.2 Baza vektorskog prostora

Baza vektorskog prostora ima sljedeća svojstva:

- To je skup linearno nezavisnih vektora.
- Svaki vektor promatranog prostora može se zapisati kao linearna kombinacija vektora baze.

7.2.1 Primjer: vektorski prostor V^3

Uzmimo uobičajnu bazu

$$\{|e_x\rangle, |e_y\rangle, |e_z\rangle\} \quad (7.3)$$

Proizvoljni vektor iz V^3 možemo zapisati u obliku

$$|\alpha\rangle = \alpha_x|e_x\rangle + \alpha_y|e_y\rangle + \alpha_z|e_z\rangle \quad (7.4)$$

Kompleksni brojevi $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ nazivaju se komponente vektora $|\alpha\rangle$ u bazi $\{|e_x\rangle, |e_y\rangle, |e_z\rangle\}$. Broj vektora baze naziva se *dimenzija vektorskog prostora*.

7.3 Bra vektori

Za definiciju skalarnog produkta potrebno je uvesti bra vektore

$$\langle\beta| \quad (7.5)$$

Svakom ket vektoru $|\beta\rangle$ odgovara točno jedan bra vektor $\langle\beta|$

$$|\beta\rangle \longleftrightarrow \langle\beta| \quad (7.6)$$

Linearnoj kombinaciji ket vektora $\lambda|\alpha\rangle + \mu|\beta\rangle$ odgovara točno jedna linearna kombinacija bra vektora

$$\lambda|\alpha\rangle + \mu|\beta\rangle \longleftrightarrow \lambda^*\langle\alpha| + \mu^*\langle\beta| \quad (7.7)$$

Ovdje su λ^*, μ^* kompleksno konjugirani skalari λ, μ .

7.4 Skalarni produkt

Skalarni produkt dvaju vektora obilježavamo ovako

$$\langle \beta | \cdot | \alpha \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle \quad (7.8)$$

Skalarni produkt ima sljedeća važna svojstva:

- $\langle \beta | \alpha \rangle^* = \langle \alpha | \beta \rangle$
- $\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0$
- $\langle \gamma | \cdot (\lambda | \alpha \rangle + \mu | \beta \rangle) = \lambda \langle \gamma | \alpha \rangle + \mu \langle \gamma | \beta \rangle$

7.5 Ortogonalnost

Vektori $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ su ortogonalni ako vrijedi

$$\langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (7.9)$$

7.6 Ortonormirana baza

Baza $\{|e_i\rangle\}$ je ortonormirana ako vrijedi

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} \quad (7.10)$$

Ovdje je δ_{ij} Kroneckerov delta simbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; i = j \\ 0 & ; i \neq j \end{cases} \quad (7.11)$$

Baze s kojima ćemo se susretati bit će ortonormirane. Ako baza nije ortogonalna, možemo je načiniti takvom pomoću Gram-Schmidtovog postupka.

7.7 Norma vektora

Norma (apsolutna vrijednost) vektora $|\alpha\rangle$ definirana je relacijom

$$\|\alpha\| = \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle} \quad (7.12)$$

7.8 Zapis vektora u ortonormiranoj bazi

Zadan je vektor $|\alpha\rangle$ i ortonormirana baza $\{|e_i\rangle\}$ u nekom vektorskom prostoru. Vektor $|\alpha\rangle$ možemo zapisati u obliku

$$|\alpha\rangle = \sum_i \lambda_i |e_i\rangle \quad (7.13)$$

Pomnožimo skalarno jednakost (7.13) s lijeva s $\langle e_j |$

$$\begin{aligned} \langle e_j | \cdot \Bigg| |\alpha\rangle &= \sum_i \lambda_i \langle e_j | e_i \rangle \\ \langle e_j | \alpha \rangle &= \sum_i \lambda_i \langle e_j | e_i \rangle = \sum_i \lambda_i \delta_{ij} = \lambda_j \end{aligned} \quad (7.14)$$

Vidimo da su komponente vektora $|\alpha\rangle$ jednake projekcijama tog vektora na vektore u bazi

$$\lambda_i = \langle e_i | \alpha \rangle \quad (7.15)$$

Zapis vektora $|\alpha\rangle$ u ortonormiranoj bazi $\{|e_i\rangle\}$ glasi

$$|\alpha\rangle = \sum_i |e_i\rangle \langle e_i | \alpha \rangle \quad (7.16)$$

7.9 Relacija potpunosti

Relaciju (7.16) možemo napisati i u obliku

$$|\alpha\rangle = \left(\sum_i |e_i\rangle\langle e_i| \right) |\alpha\rangle \quad (7.17)$$

Vektor $|\alpha\rangle$ je bilo koji vektor stanja pa zato vrijedi

$$\sum_i |e_i\rangle\langle e_i| = I \quad (7.18)$$

gdje je I jedinični operator sa svojstvom

$$I|\alpha\rangle = |\alpha\rangle \quad (7.19)$$

Jednakost (7.18) naziva se relacija potpunosti. Vektori baze čine potpun skup vektora u smislu da se svaki vektor promatranog vektorskog prostora može prikazati kao linearna kombinacija vektora baze.

Napomena: produkt vektora $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ oblika

$$|\alpha\rangle \cdot \langle\beta| = |\alpha\rangle\langle\beta| \quad (7.20)$$

naziva se *vanjski produkt*.

7.10 Zapis vektora pomoću jednostupčane matrice

Neka je vektor $|\alpha\rangle$ zapisan u ortonormiranoj bazi $\{|e_i\rangle, i = 1, \dots, k\}$

$$|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^k |e_i\rangle\langle e_i|\alpha\rangle \quad (7.21)$$

Gornju jednakost zapisujemo pomoću jednostupčane matrice

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \langle e_1|\alpha\rangle \\ \langle e_2|\alpha\rangle \\ \vdots \\ \langle e_k|\alpha\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_k \end{pmatrix} \quad (7.22)$$

Iz (7.7) i (7.21), bra vektor $\langle\alpha|$ je

$$\langle\alpha| = \sum_{i=1}^k \langle e_i|\alpha\rangle^* \langle e_i| = \sum_{i=1}^k \langle\alpha|e_i\rangle\langle e_i| \quad (7.23)$$

i zapisujemo ga pomoću jednorečane matrice

$$\begin{aligned} \langle\alpha| &= (\langle e_1|\alpha\rangle^* \quad \langle e_2|\alpha\rangle^* \quad \dots \quad \langle e_k|\alpha\rangle^*) \\ &= (\lambda_1^* \quad \lambda_2^* \quad \dots \quad \lambda_k^*) \\ &= (\langle\alpha|e_1\rangle \quad \langle\alpha|e_2\rangle \quad \dots \quad \langle\alpha|e_k\rangle) \end{aligned} \quad (7.24)$$

Iz (7.24) vidimo vezu između ket i bra vektora

$$\langle\alpha| \equiv |\alpha\rangle^\dagger \quad (7.25)$$

gdje znak † označava operaciju hermitskog adjungiranja, odnosno transponiranja i konjugiranja.

7.11 Prikaz skalarnog produkta u zadanoj bazi

Neka vektori $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ u danoj bazi imaju zapis

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_k \end{pmatrix}; |\beta\rangle = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

Skalarni produkt zadanih vektora glasi

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \beta_1^* & \beta_2^* & \cdots & \beta_k^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_k \end{pmatrix} = \alpha_1\beta_1^* + \alpha_2\beta_2^* + \dots + \alpha_k\beta_k^* \quad (7.27)$$

Skalarni produkt ne ovisi o izboru baze: vektori $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ mogu biti zapisani u drugoj bazi, ali se vrijednost skalarnog produkta neće promijeniti.

7.12 Prebrojiva i neprebrojiva baza

Baza $\{|e_i\rangle\}$ je prebrojiva ako indeks i poprima vrijednosti iz podskupa ili cijelog skupa prirodnih brojeva. Primijetimo da broj vektora u bazi može biti konačan ili beskonačan.

Baza vektorskog prostora može biti i neprebrojiva. U tom slučaju vektore baze označavamo ovako

$$\{|\eta\rangle\} \quad (7.28)$$

gdje η poprima vrijednosti iz neprebrojivog podskupa realnih brojeva, na primjer iz intervala $(0, 1)$.

7.13 Zapis vektora u ortonormiranoj, neprebrojivoj bazi

Ako je neprebrojiva baza $\{|\eta\rangle\}$ ortonormirana, vrijedi relacija

$$\langle\eta|\eta'\rangle = \delta(\eta - \eta') \quad (7.29)$$

za bilo koja dva vektora $|\eta\rangle, |\eta'\rangle$ iz te baze. Zapis vektora $|\alpha\rangle$ u navedenoj bazi glasi

$$|\alpha\rangle = \int |\eta\rangle \langle\eta|\alpha\rangle d\eta \quad (7.30)$$

Skalarni produkt vektora $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ zapisanih u bazi $\{|\eta\rangle\}$

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \int |\eta\rangle \langle\eta|\alpha\rangle d\eta \\ |\beta\rangle &= \int |\eta'\rangle \langle\eta'|\beta\rangle d\eta' \end{aligned} \quad (7.31)$$

jednak je

$$\begin{aligned} \langle\beta|\alpha\rangle &= \int d\eta \int d\eta' \langle\eta'|\beta\rangle^* \langle\eta'|\eta\rangle \langle\eta|\alpha\rangle = \int d\eta \int d\eta' \langle\eta'|\beta\rangle^* \langle\eta|\alpha\rangle \delta(\eta' - \eta) \\ &= \int d\eta \langle\eta|\beta\rangle^* \langle\eta|\alpha\rangle = \int d\eta \langle\beta|\eta\rangle \langle\eta|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (7.32)$$

Slično kao i (7.17), relacije (7.30), (7.32) mogli smo dobiti pomoću relacije potpunosti

$$\int |\eta\rangle \langle\eta| d\eta = I \quad (7.33)$$

koja vrijedi za vektore baze $\{|\eta\rangle\}$.

7.14 Linearne transformacije (linearni operatori)

Djelovanje operatora A na ket $|\alpha\rangle$ zapisujemo u obliku

$$A|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad (7.34)$$

Promatrat ćemo samo linearne operatore za koje vrijedi

$$A(\lambda|\alpha\rangle + \mu|\beta\rangle) = \lambda A|\alpha\rangle + \mu A|\beta\rangle \quad (7.35)$$

7.15 Zapis operatora u prebrojivoj, ortonormiranoj bazi

Kao i vektore, operatore zapisujemo u zadanoj bazi. Neka je zadana prebrojiva, ortonormirana baza $\{|e_i\rangle\}$. Djelovanje operatora A na vektore baze zadano je jednakostima

$$\begin{aligned} A|e_1\rangle &= A_{11}|e_1\rangle + A_{21}|e_2\rangle + \dots \\ A|e_2\rangle &= A_{12}|e_1\rangle + A_{22}|e_2\rangle + \dots \\ &\vdots \\ A|e_j\rangle &= A_{1j}|e_1\rangle + A_{2j}|e_2\rangle + \dots + A_{ij}|e_i\rangle + \dots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.36)$$

Ovdje su $A_{11}, A_{12}, \dots, A_{ij}, \dots$ kompleksni brojevi. Njihovo značenje dobijemo ako pomnožimo j -tu jednakost u (7.36) s $\langle e_i|$

$$\begin{aligned} \langle e_i| \cdot A|e_j\rangle &= A_{1j}\langle e_i|e_1\rangle + A_{2j}\langle e_i|e_2\rangle + \dots + A_{ij}\langle e_i|e_i\rangle + \dots \\ \langle e_i|A|e_j\rangle &= A_{1j}\langle e_i|e_1\rangle + A_{2j}\langle e_i|e_2\rangle + \dots + A_{ij}\langle e_i|e_i\rangle + \dots \\ &= A_{ij} \end{aligned} \quad (7.37)$$

Ovdje smo koristili relaciju ortonormiranosti (7.10). Vidimo da je A_{ij} matični element od A u bazi $\{|e_i\rangle\}$

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

7.16 Zapis operatora u neprebrojivoj, ortonormiranoj bazi

Djelovanje operatora A na vektore baze $\{|\eta\rangle\}$ zadano je jednačbom

$$A|\eta\rangle = \int A(\eta', \eta) |\eta'\rangle d\eta' \quad (7.39)$$

Množenje slijeva vektorom $\langle\eta''|$ daje

$$\begin{aligned} \langle\eta''| \cdot A|\eta\rangle &= \int A(\eta', \eta) \langle\eta''|\eta'\rangle d\eta' \\ \langle\eta''|A|\eta\rangle &= \int A(\eta', \eta) \langle\eta''|\eta'\rangle d\eta' \\ &= \int A(\eta', \eta) \delta(\eta'' - \eta') d\eta' \\ &= A(\eta'', \eta) \end{aligned} \quad (7.40)$$

Za razliku od prebrojive baze gdje je operator A imao oblik matrice, u neprebrojivoj bazi operator A ima oblik funkcije ili oblik diferencijalnog operatora koji ovisi o dvije varijable.

7.17 Zapis operatora pomoću ket i bra vektora

Operator A u bazi $\{|e_i\rangle\}$ možemo zapisati i pomoću ket i bra vektora. Upotrijebit ćemo djelovanje operatora na vektore baze

$$A|e_j\rangle = \sum_i A_{ij}|e_i\rangle \quad (7.41)$$

i relaciju potpunosti

$$I = \sum_j |e_j\rangle\langle e_j| \quad (7.42)$$

Imamo

$$\begin{aligned} A &= A \cdot I = A \left(\sum_j |e_j\rangle\langle e_j| \right) = \sum_j (A|e_j\rangle) \langle e_j| = \sum_j \left(\sum_i A_{ij}|e_i\rangle \right) \langle e_j| \\ &= \sum_{ij} A_{ij}|e_i\rangle\langle e_j| \end{aligned} \quad (7.43)$$

Izraz (7.43) je u skladu s matričnim zapisom ako vrijedi

$$|e_i\rangle\langle e_j| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.44)$$

U gornjoj matrici jedinica se nalazi u i -tom retku i j -tom stupcu. U neprebrojivoj bazi relacija (7.43) ima oblik

$$A = \int \int A(\eta, \eta') |\eta\rangle\langle\eta'| d\eta d\eta' \quad (7.45)$$

7.18 Svojstvene vrijednosti i svojstveni vektori

Zadan je operator A u bazi $\{|e_i\rangle\}$. Tražimo skalare $\{\lambda\}$ i vektore $\{|\alpha\rangle\}$ tako da vrijedi

$$A|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle \quad (7.46)$$

U matričnom obliku gornja jednakost glasi

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.47)$$

gdje su v_1, v_2, \dots komponente vektora $|\alpha\rangle$ u bazi $\{|e_i\rangle\}$. Svi vektori koji su rješenja ovog problema nazivaju se svojstveni (vlastiti, karakteristični) vektori operatora A . Obilježimo ih s

$$\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots\} \quad (7.48)$$

Ovim vektorima odgovaraju skalari

$$\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\} \quad (7.49)$$

takvi da je

$$\begin{aligned} A|\alpha_1\rangle &= \lambda_1|\alpha_1\rangle \\ A|\alpha_2\rangle &= \lambda_2|\alpha_2\rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.50)$$

Skalare $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ nazivamo svojstvenim (vlastitim, karakterističnim) vrijednostima operatora A . Jednadžba (7.46) ili (7.47) naziva se jednadžba svojstvenih (vlastitih, karakterističnih) vrijednosti za operator A .

7.19 Postupak traženja svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora

- Formiramo jednadžbu

$$\det(A - \lambda I) = 0 \quad (7.51)$$

i računamo svojstvene vrijednosti $\{\lambda\}$.

- Formiramo matričnu jednadžbu za svaku od svojstvenih vrijednosti $\{\lambda\}$. Na primjer, za svojstvenu vrijednost λ_1 imamo

$$\begin{pmatrix} A_{11} - \lambda_1 & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} - \lambda_1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.52)$$

i računamo odgovarajući svojstveni vektor

$$|\alpha_1\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (7.53)$$

- Postupak ponavljamo za svaku od svojstvenih vrijednosti $\{\lambda\}$.

7.20 Degenerirane svojstvene vrijednosti

Kod računanja svojstvenih vrijednosti za operator A može se dogoditi da jednoj svojstvenoj vrijednosti odgovara više svojstvenih vektora. Na primjer, uzmimo da svojstvenoj vrijednosti λ_1 odgovaraju dva vektora

$$|\alpha_1\rangle, |\beta_1\rangle \quad (7.54)$$

koji zadovoljavaju jednadžbe

$$\begin{aligned} A|\alpha_1\rangle &= \lambda_1|\alpha_1\rangle \\ A|\beta_1\rangle &= \lambda_1|\beta_1\rangle \end{aligned} \quad (7.55)$$

Kažemo da λ_1 **dvostruko degenerirana** svojstvena vrijednost od A . Općenito, neka svojstvenoj vrijednosti λ odgovara k svojstvenih vektora

$$\begin{aligned} A|\beta_1\rangle &= \lambda|\beta_1\rangle \\ A|\beta_2\rangle &= \lambda|\beta_2\rangle \\ &\vdots \\ A|\beta_k\rangle &= \lambda|\beta_k\rangle \end{aligned} \quad (7.56)$$

Kažemo da je λ , **k -struko degenerirana** svojstvena vrijednost operatora A .

7.21 Hermitski operatori

Ket vektoru $A|\alpha\rangle$ odgovara točno jedan vektor bra koji ima oblik

$$A|\alpha\rangle \longleftrightarrow \langle\alpha|A^\dagger \quad (7.57)$$

U kvantnoj mehanici posebno su važni operatori za koje vrijedi

$$A = A^\dagger \quad (7.58)$$

Takvi se operatori nazivaju hermitski operatori. Mjerljive fizikalne veličine, opservable, u kvantnoj mehanici postaju hermitski operatori. Hermitski operator se uobičajno definira na skalarnom produktu. Operator A je hermitski ako zadovoljava jednakost

$$\langle\alpha|A|\beta\rangle = \langle\alpha| \cdot (A|\beta\rangle) \equiv (\langle\alpha|A^\dagger) \cdot |\beta\rangle = \langle\alpha|A^\dagger|\beta\rangle \quad (7.59)$$

7.22 Svojstva hermitskih operatora

Hermitski operatori imaju tri važna svojstva:

- Svojstvene vrijednosti hermitskog operatora su realne.
- Svojstveni vektori koji odgovaraju različitim svojstvenim vrijednostima su ortogonalni.
- Svojstveni vektori razapinju vektorski prostor na kojem operator djeluje, odnosno, svojstveni vektori čine bazu tog vektorskog prostora.

7.23 Dijagonalna matrica

Pretpostavimo da smo rješavanjem problema svojstvenih vrijednosti za hermitski operator A dobili za svojstvene vektore $\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots\}$, a za svojstvene vrijednosti $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$. Vektori $\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots\}$ čine novu bazu vektorskog prostora na kojem A djeluje. Zapis operatora A u toj bazi glasi

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (7.60)$$

Hermitski operator A dijagonalan je u bazi koju čine svojstveni vektori od A .

8 Valne funkcije i vektori stanja

U točki 7.13 spomenuli smo da je zapis vektora $|\alpha\rangle$ u ortonormiranoj, neprebrojivoj bazi $\{|\eta\rangle\}$ jednak

$$|\alpha\rangle = \int |\eta\rangle \langle \eta | \alpha \rangle d\eta \quad (8.1)$$

Iz ovog zapisa vidimo da je projekcija vektora $|\alpha\rangle$ na vektor baze $|\eta\rangle$ jednaka $\langle \eta | \alpha \rangle$. Ako svakoj realnoj vrijednosti η kojoj pripada vektor $|\eta\rangle$ pridružimo kompleksan broj $\langle \eta | \alpha \rangle$ dobijemo funkciju

$$\Psi_\alpha(\eta) \equiv \langle \eta | \alpha \rangle \quad (8.2)$$

Ako vektor $|\alpha\rangle$ opisuje kvantno stanje čestice, tada i funkcija $\Psi_\alpha(\eta)$ na ekvivalentan način opisuje isto kvantno stanje i naziva se **valna funkcija u η -reprezentaciji**.

8.1 Skalarni produkt valnih funkcija

Skalarni produkt vektora stanja $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ u bazi $\{|\eta\rangle\}$ je

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \int \langle \beta | \eta \rangle \langle \eta | \alpha \rangle d\eta \quad (8.3)$$

Gornju jednakost možemo zapisati i pomoću valnih funkcija

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha(\eta) &\equiv \langle \eta | \alpha \rangle \\ \Psi_\beta^*(\eta) &\equiv \langle \beta | \eta \rangle \end{aligned} \quad (8.4)$$

na sljedeći način

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \int \Psi_\beta^*(\eta) \Psi_\alpha(\eta) d\eta \quad (8.5)$$

Skalarni produkt valnih funkcija u valnoj mehanici obilježavamo ovako

$$\langle \Psi_\beta, \Psi_\alpha \rangle \equiv \int \Psi_\beta^*(\eta) \Psi_\alpha(\eta) d\eta \quad (8.6)$$

Iz jednakosti (8.5) i (8.6) vidi se da je računanje s ket i bra vektorima i valnim funkcijama ekvivalentno.

Oznaka skalarnog produkta $\langle \Psi_\beta, \Psi_\alpha \rangle$ rijetko se upotrebljava: gotovo uvijek upotrebljava se oznaka $\langle \beta | \alpha \rangle$.

8.1.1 Primjeri

Prosječna vrijednost operatora A u stanju $|\alpha\rangle$ je

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int \Psi_\alpha^* A \Psi_\alpha d\eta = \langle \Psi_\alpha, A \Psi_\alpha \rangle \\ &= \langle \alpha | A | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (8.7)$$

Drugi primjer je matrični element operatora A između stanja $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ kojeg najjednostavnije zapisujemo u obliku

$$\langle \beta | A | \alpha \rangle = \int \Psi_\beta^*(\eta) A \Psi_\alpha(\eta) d\eta \quad (8.8)$$

Kao treći primjer, navodimo definiciju hermitskog operatora

$$\begin{aligned} \langle \beta | \cdot (A | \alpha \rangle) &= \int \Psi_\beta^*(\eta) \{ A \Psi_\alpha(\eta) \} d\eta \\ &\equiv (\langle \beta | A^\dagger) \cdot |\alpha\rangle = \int \langle \beta | A^\dagger | \eta \rangle \langle \eta | \alpha \rangle d\eta = \int \langle \eta | A | \beta \rangle^* \langle \eta | \alpha \rangle d\eta = \int \{ A \Psi_\beta(\eta) \}^* \Psi_\alpha(\eta) d\eta \end{aligned} \quad (8.9)$$

8.2 Primjeri baza

8.2.1 Operator položaja

Jednadžba svojstvenih vrijednosti za operator položaja x glasi

$$x|x'\rangle = x'|x'\rangle \quad (8.10)$$

Svojstveni vektori $\{|x'\rangle\}$ čine ortonormiranu bazu po definiciji. Ta je baza neprebrojiva i zato vrijede relacije

$$\begin{aligned} \langle x|x'\rangle &= \delta(x - x') \\ \int |x'\rangle\langle x'|dx' &= I \\ |\alpha\rangle &= \int |x'\rangle\langle x'|\alpha\rangle dx' \end{aligned} \quad (8.11)$$

U zadnjoj od jednakosti (8.11), projekcija $\langle x'|\alpha\rangle$ jednaka je "uobičajnoj" valnoj funkciji u x -reprezentaciji

$$\Psi_\alpha(x') = \langle x'|\alpha\rangle \quad (8.12)$$

8.2.2 Operator impulsa

Jednadžba svojstvenih vrijednosti za operator impulsa p je

$$p|p'\rangle = p'|p'\rangle \quad (8.13)$$

Svojstveni vektori $\{|p'\rangle\}$ čine neprebrojivu, ortonormiranu bazu po definiciji i zato vrijede relacije

$$\begin{aligned} \langle p|p'\rangle &= \delta(p - p') \\ \int |p'\rangle\langle p'|dp' &= I \\ |\alpha\rangle &= \int |p'\rangle\langle p'|\alpha\rangle dp' \end{aligned} \quad (8.14)$$

U zadnjoj jednakosti u (8.14) projekcija $\langle p'|\alpha\rangle$ je valna funkcija u p -reprezentaciji

$$\Phi_\alpha(p') = \langle p'|\alpha\rangle \quad (8.15)$$

Drugi naziv za $\Phi_\alpha(p')$ je valna funkcija iz impulsnog prostora.

8.3 Valna funkcija iz impulsnog prostora

Pomoću kvadrata valne funkcije $|\Phi_\alpha(p)|^2$ možemo pronaći vjerojatnost w da čestica u stanju $|\alpha\rangle$ ima impuls iz intervala (p_1, p_2)

$$w = \int_{p_1}^{p_2} |\Phi_\alpha(p)|^2 dp \quad (8.16)$$

8.4 Važni matrični elementi operatora položaja i impulsa

Za bilo koji vektor stanja $|\alpha\rangle$ vrijede relacije

$$\begin{aligned} \langle x'|p|\alpha\rangle &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\alpha\rangle \\ \langle p'|x|\alpha\rangle &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p'} \langle p'|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (8.17)$$

8.5 Ravni val i Fourierova transformacija

Iz relacija (8.17) slijede mnogi korisni i važni rezultati. Na primjer, ako za $|\alpha\rangle$ uzmemo $|p'\rangle$ prva od jednakosti (8.17) postaje

$$\begin{aligned}\langle x'|p|p'\rangle &= p'\langle x'|p'\rangle = p'\Psi_{p'}(x') \\ p'\Psi_{p'}(x') &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x'} \Psi_{p'}(x')\end{aligned}\quad (8.18)$$

Rješenje ove diferencijalne jednadžbe glasi

$$\Psi_{p'}(x') = C e^{ip'x'/\hbar} \quad (8.19)$$

Primijetimo da je drugi red u (8.18) ustvari jednadžba svojstvenih vrijednosti za operator impulsa, dok su rješenja za svojstvene funkcije $\Psi_{p'}(x')$ ravni valovi. Za normalizacijsku konstantu C uzima se

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (8.20)$$

Neka je zadana valna funkcija $\Psi_\alpha(x) = \langle x|\alpha\rangle$. Želimo naći odgovarajuću valnu funkciju iz impulsnog prostora $\Phi_\alpha(p) = \langle p|\alpha\rangle$ koja predstavlja isto stanje $|\alpha\rangle$. Upotrijebit ćemo relaciju potpunosti iz (8.11). Imamo

$$\begin{aligned}\Phi_\alpha(p) &= \langle p|\alpha\rangle = \langle p|I|\alpha\rangle = \int \langle p|x\rangle \langle x|\alpha\rangle dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ipx/\hbar} \Psi_\alpha(x) dx\end{aligned}\quad (8.21)$$

Vidimo da je funkcija $\Phi_\alpha(p)$ ustvari Fourierov transformat od $\Psi_\alpha(x)$.

9 Postulati kvantne mehanike

9.1 Komutator

Komutator operatora A, B definiran je relacijom

$$[A, B] \equiv AB - BA \quad (9.1)$$

9.1.1 Svojstva komutatora

Komutator definiran relacijom (9.1) ima sljedeća svojstva:

$$\begin{aligned} [A, A] &= 0 \\ [A, B] &= -[B, A] \\ [A + B, C] &= [A, C] + [B, C] \\ [A, BC] &= [A, B]C + B[A, C] \\ [AB, C] &= A[B, C] + [A, C]B \\ [A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] &= 0 \end{aligned} \quad (9.2)$$

9.2 Fundamentalne komutacijske relacije

Za komponente operatora položaja x_i i impulsa p_j vrijede fundamentalne komutacijske relacije

$$\begin{aligned} [x_i, p_j] &= i\hbar\delta_{ij} \\ [x_i, x_j] &= 0 \\ [p_i, p_j] &= 0 \end{aligned} \quad (9.3)$$

9.3 Kompatibilne opservable

Opservable A, B su kompatibilne ako je

$$[A, B] = 0 \quad (9.4)$$

Kažemo također da A komutira s B . Kompatibilne opservable su istovremeno mjerljive. To znači da u procesu mjerenja jedne opservable, nećemo izgubiti informaciju o drugoj, a tada će nakon mjerenja, vrijednosti za obje biti istovremeno poznate.

Ako su opservable A, B kompatibilne moguće je pronaći bazu vektorskog prostora u kojoj su A, B dijagonalni. Takva svojstva ima skup zajedničkih svojstvenih vektora $\{|a', b'\rangle\}$ za A, B

$$\begin{aligned} A|a', b'\rangle &= a'|a', b'\rangle \\ B|a', b'\rangle &= b'|a', b'\rangle \end{aligned} \quad (9.5)$$

9.4 Potpun skup komutirajućih operatora

Pretpostavimo da smo pronašli dovoljan broj opservabli A, B, C, \dots koje su potrebne da se jednoznačno odredi vektor baze $\{|a', b', c', \dots\rangle\}$ za zadani fizikalni problem, pri čemu je

$$[A, B] = [A, C] = \dots = [B, C] = \dots = 0 \quad (9.6)$$

i

$$\begin{aligned} A|a', b', c', \dots\rangle &= a'|a', b', c', \dots\rangle \\ B|a', b', c', \dots\rangle &= b'|a', b', c', \dots\rangle \\ C|a', b', c', \dots\rangle &= c'|a', b', c', \dots\rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (9.7)$$

Tada opservable A, B, C, \dots čine potpun skup komutirajućih operatora.

Napomena: pronalaženje potpunog skupa komutirajućih operatora povezano je s problemom degeneriranih svojstvenih vrijednosti.

9.4.1 Primjer 1: slobodna čestica u 3-D

Za čestice spina 0, uobičajni vektori baze određeni su projekcijama impulsa p'_x, p'_y, p'_z . Zbog fundamentalnih komutacijskih relacija (9.3) (treća jednakost) vrijedi

$$\begin{aligned} p_x |p'_x, p'_y, p'_z\rangle &= p'_x |p'_x, p'_y, p'_z\rangle \\ p_y |p'_x, p'_y, p'_z\rangle &= p'_y |p'_x, p'_y, p'_z\rangle \\ p_z |p'_x, p'_y, p'_z\rangle &= p'_z |p'_x, p'_y, p'_z\rangle \end{aligned} \quad (9.8)$$

Operatori p_x, p_y, p_z čine potpun skup komutirajućih operatora.

9.4.2 Primjer 2: elektron u vodikovom atomu

Uobičajni vektori baze su oblika $|n, l, m, s_z\rangle$. To su zajednički svojstveni vektori hamiltonijana H , kvadrata angularnog momenta \mathbf{L}^2 , projekcije angularnog momenta na os z , operatora L_z i projekcije spina na os z , operatora S_z

$$\begin{aligned} H |n, l, m, s_z\rangle &= E_n |n, l, m, s_z\rangle \\ \mathbf{L}^2 |n, l, m, s_z\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |n, l, m, s_z\rangle \\ L_z |n, l, m, s_z\rangle &= m\hbar |n, l, m, s_z\rangle \\ S_z |n, l, m, s_z\rangle &= s_z\hbar |n, l, m, s_z\rangle \end{aligned} \quad (9.9)$$

Napomena: u problemu slobodne čestice i problemu vodikovog atoma moguće je odabrati i drugu bazu.

9.5 Princip neodređenosti

Definiramo operator

$$\Delta A = A - \langle A \rangle I \quad (9.10)$$

Prosječna vrijednost

$$\sigma_A^2 = \langle \alpha | (\Delta A)^2 | \alpha \rangle \quad (9.11)$$

naziva se disperzija od A u kvantnom stanju $|\alpha\rangle$. Broj σ_A je standardna devijacija (neodređenost) operatora A u stanju $|\alpha\rangle$. Može se pokazati da vrijedi

$$\sigma_A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (9.12)$$

Relacija neodređenosti za opservable A, B glasi

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle| \quad (9.13)$$

9.5.1 Primjer

Zbog fundamentalne komutacijske relacije

$$[x, p] = i\hbar \quad (9.14)$$

relacija neodređenosti za opservable x, p je

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (9.15)$$

9.6 Derivacija prosječne vrijednosti operatora

Za zadani hamiltonijan H derivacija prosječne vrijednosti za Q glasi

$$\frac{d}{dt}\langle Q \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H, Q] \rangle + \left\langle \frac{\partial Q}{\partial t} \right\rangle \quad (9.16)$$

U većini zadataka (osim onih u poglavlju 21) promatrat ćemo opservable koje ne ovise eksplicitno o vremenu, $\partial Q/\partial t = 0$. Opservable za koje vrijedi

$$\frac{d}{dt}\langle Q \rangle = 0 \quad (9.17)$$

nazivaju se **konstantama gibanja**. Uvjet da Q bude konstanta gibanja glasi

$$[H, Q] = 0 \quad (9.18)$$

što možemo pročitati iz (9.16). Zapazimo da je pri tom prosječna vrijednost $\langle Q \rangle$ izračunata u bilo kojem kvantnom stanju, stacionarnom ili ne. Također, ako ne ovisi o vremenu, hamiltonijan H je uvijek konstanta gibanja.

Vratimo se na diskusiju iz točke 9.4. Ako je H jedan od operatora potpunog skupa komutirajućih operatora, tada su svi operatori iz tog skupa konstante gibanja. Vektori baze se, tada, podudaraju sa stacionarnim stanjima.

9.7 Postulati kvantne mehanike

1. Kvantno stanje fizikalnog sustava u trenutku t određeno je vektorom stanja $|\alpha; t\rangle$.
2. Mjerljivim fizikalnim veličinama, opservablama, pridružujemo hermitske operatore.
3. Mogući ishodi mjerenja fizikalne veličine su svojstvene vrijednosti opservable koju smo pridružili toj fizikalnoj veličini.
4. Pretpostavimo da želimo mjeriti opservablu B na sustavu koji je u stanju $|\alpha\rangle$. Neka je stanje $|\alpha\rangle$ normalizirano, $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$. Svojstveni vektori opservable B čine bazu vektorskog prostora pa $|\alpha\rangle$ možemo razviti po $\{|b\rangle\}$

$$\begin{aligned} B|b\rangle &= b|b\rangle \\ |\alpha\rangle &= \sum_b |b\rangle \langle b | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (9.19)$$

Vjerojatnost da ćemo mjerenjem opservable B dobiti vrijednost b' jednaka je

$$P_{b'} \equiv |\langle b' | \alpha \rangle|^2 \quad (9.20)$$

gdje je $\langle b' | \alpha \rangle$ koeficijent u razvoju (9.19). Skalarni produkt $\langle b' | \alpha \rangle$ naziva se **amplituda vjerojatnosti** da sustav iz stanja $|\alpha\rangle$ prijeđe u stanje $|b'\rangle$.

5. Ako smo na sustavu koji je početno u stanju $|\alpha\rangle$ mjerili opservablu B i izmjerili vrijednost b' , sustav je prešao u stanje $|b'\rangle$. Kao i $|\alpha\rangle$, stanje $|b'\rangle$ je normalizirano. Ponovno mjerenje, izvedeno odmah nakon prvog, dat će za B vrijednost b' s vjerojatnošću jednakom 1.
6. Vektori stanja mijenjaju se u vremenu sukladno Schrödingerovoj jednačiji

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t\rangle = H |\alpha; t\rangle \quad (9.21)$$

gdje je H hamiltonijan. Ipak, pri mjerenju gdje se valna funkcija naglo promijeni (Postulati 4 i 5), vektori stanja očito NE slijede Schrödingerovu jednačiju!

Napomena: za *sustav* identičnih čestica navedenim postulatima treba dodati postulat o *simetrizaciji* valne funkcije.

9.7.1 Amplituda vjerojatnosti

Napišimo dva primjera za amplitudu vjerojatnosti. Uzmimo da je sustav početno u stanju $|p'\rangle$ i $p|p'\rangle = p'|p'\rangle$ gdje je p operator impulsa u 1D. Amplituda vjerojatnosti da česticu s impulsom p' nađemo na mjestu x' je

$$\overset{\leftarrow \text{ smjer čitanja }}{\langle x'|} \cdot |p'\rangle = \langle x'|p'\rangle \quad (9.22)$$

Iz jednakosti (9.18) i (9.19) vidimo da je napisana amplituda jednaka ravnom valu. Fizikalnu interpretaciju amplitude čitamo s desna na lijevo.

Neka nam ket $|n\rangle$ određuje stacionarno stanje čestice s energijom E_n . Amplituda vjerojatnosti da čestica s energijom E_n ima impuls p' je

$$\langle p'|n\rangle \quad (9.23)$$

što je jednako valnoj funkciji stacionarnog stanja iz impulsnog prostora.

III ANGULARNI MOMENT

10 Orbitalni angularni moment

10.1 Uvod

U kvantnoj mehanici razlikujemo:

- Orbitalni angularni moment (ili kraće, angularni moment) \mathbf{L}
- Spinski angularni moment (ili kraće, spin) \mathbf{S}
- Ukupni angularni moment $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

Pojam orbitalnog angularnog momenta ima uporište u klasičnoj mehanici. Definicija za \mathbf{L} povezana je s gibanjem čestice u prostoru. Spinski angularni moment \mathbf{S} je posve novo, fizikalno svojstvo čestica, nepoznato klasičnoj mehanici.

Često se orbitalni angularni moment i spinski angularni moment popularno pojašnjavaju na modelu gibanja Zemlje oko Sunca i oko svoje osi. U klasičnoj mehanici angularni moment \mathbf{L} povezan je s gibanjem Zemlje oko Sunca, a spin s rotacijom Zemlje oko svoje osi. Ako taj model pokušamo prenijeti na kvantnu mehaniku, dolazimo do, za fiziku današnjice, besmislenih rezultata. Na primjer, klasični spin Zemlje proporcionalan je momentu inercije Zemlje oko svoje osi. Moment inercije ovisi o rasporedu mase u promatranom sustavu. No, u teorijskoj fizici, za sada, elektron nema unutrašnju strukturu pa je stoga besmisleno govoriti o momentu inercije i spinu elektrona na klasičan način.

10.2 Definicija orbitalnog angularnog momenta

U vektorskom obliku glasi

$$\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (10.1)$$

Po komponentama

$$\begin{aligned} L_x &\equiv yp_z - zp_y \\ L_y &\equiv zp_x - xp_z \\ L_z &\equiv xp_y - yp_x \end{aligned} \quad (10.2)$$

10.3 Komutacijske relacije

Za komponente angularnog momenta definirane relacijama (10.2) vrijede komutacijske relacije

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} L_k \quad (11.3)$$

što se može provjeriti na osnovi fundamentalnih komutacijskih relacija $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$. U gornjem izrazu je ϵ_{ijk} Levi-Civita simbol

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{paran broj (i nula) transpozicija od } i, j, k \text{ za } i \neq j \neq k \\ -1, & \text{neparan broj transpozicija od } i, j, k \text{ za } i \neq j \neq k \\ 0, & \text{drugo} \end{cases} \quad (10.4)$$

10.3.1 Transpozicija

Transpozicija je permutacija τ koja mijenja dva broja, i i $j > i$, a ostale brojeve ostavlja fiksne

$$\tau = 12...(i-1)j(i+1)...(j-1)i(j+1)...n \quad (10.5)$$

Broj transpozicija definira parnost permutacije. Na primjer, za $\tau = 312$ imamo dvije transpozicije

$$\begin{aligned} 312 &\rightarrow 132 \\ 132 &\rightarrow 123 \end{aligned} \quad (10.6)$$

Zato je τ parna permutacija.

10.4 Zapis operatora L_z u bazi $\{|r\rangle\}$

U Kartezijevim koordinatama, u bazi koju čine svojstveni vektori operatora položaja $\{|r\rangle = |x, y, z\rangle\}$, komponenta angularnog momenta L_z ima oblik

$$\langle x, y, z | L_z | \alpha \rangle = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x, y, z | \alpha \rangle = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, y, z) \quad (10.7)$$

gdje je valna funkcija $\Psi(x, y, z) = \langle x, y, z | \alpha \rangle$. Usporedimo li (10.7) s (10.2); vidimo da je opservabla L_z dobivena jednostavnom supstitucijom

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \\ L_z &= x p_y - y p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (10.8)$$

U sfernim koordinatama u bazi $\{|r\rangle = |r, \theta, \phi\rangle\}$, z -komponenta angularnog momenta ima jednostavniji oblik

$$\begin{aligned} \langle r, \theta, \phi | L_z | \alpha \rangle &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \langle r, \theta, \phi | \alpha \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \\ L_z &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (10.9)$$

10.5 Svojstvene vrijednosti i svojstvene funkcije za L_z

Jednadžba svojstvenih vrijednosti za L_z glasi

$$L_z \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} = m \hbar \Psi \quad (10.10)$$

Normalizirano rješenje za Ψ je skup funkcija

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (10.11)$$

gdje, zbog jednoznačnosti valne funkcije, broj m može poprimiti samo cjelobrojne vrijednosti

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10.12)$$

Kvantni broj m naziva se magnetski kvantni broj.

10.6 Operator L^2

Kvadrat orbitalnog angularnog momenta definiran je relacijom

$$\mathbf{L}^2 \equiv \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (10.13)$$

10.7 Zapis operatora L^2 u bazi $\{|\mathbf{r}\rangle\}$

Kvadrat angularnog momenta pogodno je zapisati u sfernim koordinatama u bazi $\{|\mathbf{r}\rangle = |r, \theta, \phi\rangle\}$

$$\begin{aligned} \langle r, \theta, \phi | L^2 | \alpha \rangle &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \langle r, \theta, \phi | \alpha \rangle \\ &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \Psi(r, \theta, \phi) \\ &= -\hbar^2 \nabla_{\Omega}^2 \Psi \end{aligned} \quad (10.14)$$

gdje je ∇_{Ω}^2 dio Laplaceovog operatora koji ovisi o koordinatama $\Omega = (\theta, \phi)$

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\Omega}^2 \quad (10.15)$$

U valnoj mehanici operatoru L^2 , zato, pridružujemo izraz

$$L^2 \rightarrow -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad (10.16)$$

10.8 Svojstvene vrijednosti i svojstvene funkcije za L^2

Jednadžba svojstvenih vrijednosti za L^2 glasi

$$L^2 \Psi = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi \quad (10.17)$$

Normalizirano rješenje za Ψ je skup funkcija

$$\Psi_{lm} \equiv Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (10.18)$$

Funkcije $P_l^m(x)$ nazivaju se pridružene Legendrove funkcije, a $Y_l^m(\theta, \phi)$ su sferni harmonici. Orbitalni kvantni broj l može poprimiti samo nenegativne cjelobrojne vrijednosti

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (10.19)$$

Za fiksni l , magnetski kvantni broj poprima $(2l+1)$ vrijednosti

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l \quad (10.20)$$

10.9 Zajednička baza za L_z i L^2

Operatori L_z i L^2 komutiraju

$$[L^2, L_z] = 0 \quad (10.21)$$

Posljedica gornje relacije je postojanje zajedničkih svojstvenih vektora (ili funkcija) za ova dva operatora

$$\begin{aligned} L_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle \\ L^2 |l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \end{aligned} \quad (10.22)$$

Valne funkcije koje odgovaraju vektorima baze $\{|l, m\rangle\}$ su sferni harmonici

$$\langle \theta, \phi | l, m \rangle \equiv Y_l^m(\theta, \phi) \quad (10.23)$$

11 Spin

11.1 Definicija

Operator spina \mathbf{S} definiramo pomoću komutacijskih relacija za njegove komponente $S_x = S_1, S_y = S_2$ i $S_z = S_3$

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} S_k \quad (11.1)$$

Operator \mathbf{S}^2 definiramo izrazom

$$\mathbf{S}^2 \equiv S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (11.2)$$

11.1.1 Primjeri

$$\begin{aligned} s = 0 & \dots \pi\text{-mezoni} \\ s = \frac{1}{2} & \dots \text{elektroni} \\ s = 1 & \dots \text{fotoni} \\ s = \frac{3}{2} & \dots \text{delta-čestice} \\ s = 2 & \dots \text{gravitoni} \end{aligned} \quad (11.3)$$

Sustav čestica može imati spin veći od 2.

11.2 Zajednička baza za \mathbf{S}^2 i S_z

Vrijedi relacija

$$[\mathbf{S}^2, S_z] = 0 \quad (11.4)$$

na osnovi koje zaključujemo da postoje zajednički svojstveni vektori $\{|s, m_s\rangle\}$ za \mathbf{S}^2 i S_z koji čine bazu promatranog spinskog prostora

$$\begin{aligned} S_z |s, m_s\rangle &= \hbar m_s |s, m_s\rangle \\ \mathbf{S}^2 |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \end{aligned} \quad (11.5)$$

Kvantni brojevi s, m_s poprimaju vrijednosti

$$\begin{aligned} s &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ m_s &= -s, -s+1, \dots, 0, 1, \dots s \end{aligned} \quad (11.6)$$

Umjesto oznake m_s često se uporebljava oznaka s_z .

11.3 Spin $s = 1/2$

Prostor spina $s = 1/2$ je dvodimenzionalan. Za ortonormiranu bazu tog prostora standardno odabiremo svojstvene vektore od S_z i \mathbf{S}^2

$$\left\{ |s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle, |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \right\} \quad (11.7)$$

Uobičajno je da se gornji vektori baze zapisuju na kraće načine ovako:

$$\begin{aligned} & \left\{ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right\} \\ & \{ |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle \} \\ & \{ |+\rangle, |-\rangle \} \end{aligned} \quad (11.8)$$

Na primjer, za vektore $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ relacije ortonormiranosti glase

$$\begin{aligned} \langle +|+ \rangle &= \langle -|- \rangle = 1 \\ \langle +|- \rangle &= \langle -|+ \rangle = 0 \end{aligned} \quad (11.9)$$

11.3.1 Dvokomponentni spinori

Vektore baze (11.7) ili (11.8) možemo zapisati i kao jednostupčane matrice koje nazivamo dvokomponentni spinori χ_+ , χ_-

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \begin{pmatrix} \langle +|+ \rangle \\ \langle -|+ \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \chi_+ \\ |-\rangle &= \begin{pmatrix} \langle +|- \rangle \\ \langle -|- \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \chi_- \end{aligned} \quad (11.10)$$

11.3.2 Paulijeve matrice

Zapišimo opservable S_x , S_y , S_z u bazi $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ u matičnom obliku

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} \sigma_x \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} \sigma_y \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} \sigma_z \end{aligned} \quad (11.11)$$

U formulama (11.11) su σ_x , σ_y , σ_z Paulijeve matrice

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11.12)$$

Za Paulijeve matrice vrijede jednakosti

$$\begin{aligned} [\sigma_i, \sigma_j] &= 2i \sum_k \epsilon_{ijk} \sigma_k \\ \{\sigma_i, \sigma_j\} &= 2\delta_{ij} \end{aligned} \quad (11.13)$$

gdje je antikomutator $\{A, B\}$ operatora A , B definiran kao

$$\{A, B\} = AB + BA \quad (11.14)$$

11.3.3 Zapis pomoću ket i bra vektora

Operatore projekcije spina možemo zapisati i pomoću ket i bra vektora

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle-| + |- \rangle\langle+|) \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} (-i|+\rangle\langle-| + i|- \rangle\langle+|) \\ S_z &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle+| - |- \rangle\langle-|) \end{aligned} \quad (11.15)$$

11.3.4 Primjer

Izračunajmo koliko je $S_x|- \rangle$ pomoću ket i bra vektora i pomoću matrica.

$$\begin{aligned} S_x|- \rangle &= \frac{\hbar}{2} (|+\rangle\langle-| + |- \rangle\langle+|) \cdot |- \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle \underbrace{\langle-|- \rangle}_{=1} + \frac{\hbar}{2} |- \rangle \underbrace{\langle+|- \rangle}_{=0} \\ &= \frac{\hbar}{2} |+\rangle \end{aligned} \quad (11.16)$$

$$S_x \chi_- = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_+ \quad (11.17)$$

11.4 Orbitalni i spinski prostor

Vektori $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ ili $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ ili $\{|l, m\rangle\}$ razapinju orbitalni prostor, a vektori $\{|+\rangle, |- \rangle\}$ razapinju spinski prostor (spin 1/2). Uvedimo oznaku

$$|\mathbf{r}\rangle \otimes |s, m_s\rangle \equiv |\mathbf{r}; m_s\rangle \quad (s \text{ je fiksno}) \quad (11.18)$$

Znak \otimes označava direktan produkt beskonačno dimenzionalnog, orbitalnog prostora kojem je baza $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ i spinskog prostora dimenzije $2s + 1$. Vidimo da za $s = 1/2$ oznaka $\{|\mathbf{r}; m_s\rangle\}$ predstavlja dva skupa vektora baze

$$\{|\mathbf{r}; +\rangle, |\mathbf{r}; -\rangle\} \quad (11.19)$$

11.4.1 Primjer

Za primjer uzmimo vodikov atom. Kvantno stanje elektrona u vodikovom atomu opisuje ket

$$|n, l, m_l; m_s\rangle \quad (11.20)$$

Pomnožimo li (11.20) s vektorima $\langle\mathbf{r}; +|, \langle\mathbf{r}; -|$ dobivamo valnu funkciju

$$\Psi(\mathbf{r}; m_s) = \Psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \chi_{m_s} \quad (11.21)$$

gdje je χ_{m_s} dvokomponentni spinor.

12 Zbrajanje angularnih momenata

Zadana su dva angularna momenta $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$. To mogu biti angularni momenti za dvije čestice (česticu 1 i česticu 2) ili angularni momenti za jednu česticu u različitim prostorima, orbitalnom i spinskom. Na primjer, za dvije različite čestice spinova $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ imamo

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1 &\rightarrow \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{J}_2 &\rightarrow \mathbf{S}_2\end{aligned}\quad (12.1)$$

Za jednu česticu čiji je orbitalni angularni moment \mathbf{L} , a spin \mathbf{S}

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1 &\rightarrow \mathbf{L} \\ \mathbf{J}_2 &\rightarrow \mathbf{S}\end{aligned}\quad (12.2)$$

12.1 Opis u bazi $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$

12.1.1 Komutacijske relacije

Za operatore $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ vrijede osnovne komutacijske relacije

$$\begin{aligned}[J_{1i}, J_{1j}] &= i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} J_{1k} \\ [J_{2i}, J_{2j}] &= i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} J_{2k}\end{aligned}\quad (12.3)$$

i relacija

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0 \quad (12.4)$$

Relacija (12.4) vrijedi jer su \mathbf{J}_1 i \mathbf{J}_2 definirani na različitim prostorima, \mathbf{J}_1 u prostoru čestice 1 s bazom $\{|j_1 m_1\rangle\}$, a operator \mathbf{J}_2 u prostoru čestice 2 u kojem je baza $\{|j_2 m_2\rangle\}$. Kažemo da kvantni brojevi j_1, m_1 opisuju stanja angularnog momenta \mathbf{J}_1 , a j_2, m_2 stanja angularnog momenta \mathbf{J}_2 .

Napomena: teorija koja slijedi izvodi se na temelju relacija (12.3) i (12.4). Također, komutacijske relacije (11.1) i (11.3) temelj su za teoriju orbitalnog i spinskog angularnog momenta.

12.1.2 Kvantni brojevi j_α, m_α

Baza direktnog produkta prostora na kojem djeluju $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ sastavljena je od vektora oblika

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \quad (12.5)$$

Djelovanje operatora \mathbf{J}_1 na vektore baze direktnog produkta prostora $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$ daje isti rezultat kao i djelovanje na vektore baze $\{|j_1 m_1\rangle\}$. Slično vrijedi i za operator \mathbf{J}_2 . Možemo pisati

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_\alpha^2 |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= \hbar^2 j_\alpha (j_\alpha + 1) |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \\ J_{\alpha z} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle &= \hbar m_\alpha |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle, \quad \alpha = 1, 2.\end{aligned}\quad (12.6)$$

gdje kvantni brojevi j_α, m_α poprimaju vrijednosti

$$\begin{aligned}j_\alpha &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ m_\alpha &= -j_\alpha, -j_\alpha + 1, \dots, 0, \dots, j_\alpha - 1, j_\alpha, \quad \alpha = 1, 2.\end{aligned}\quad (12.7)$$

12.1.3 Relacije ortonormiranosti

Za vektore baze $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$ vrijede uobičajne relacije ortonormiranosti

$$\langle j_1 j_2; m'_1 m'_2 | j_1 j_2; m_1 m_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (12.8)$$

12.2 Opis u bazi $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$

12.2.1 Komutacijske relacije

Za dvije čestice s angularnim momentima $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ definiramo operator ukupnog angularnog momenta \mathbf{J}

$$\mathbf{J} \equiv \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (12.9)$$

Pomoću komutacijskih relacija (12.3) i (12.4) može se pokazati da vrijedi

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_\alpha^2] &= 0, \quad \alpha = 1, 2. \\ [\mathbf{J}^2, J_z] &= 0 \\ [\mathbf{J}_\alpha^2, J_z] &= 0 \end{aligned} \quad (12.10)$$

gdje je

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \equiv J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \\ J_z &\equiv J_{1z} + J_{2z} \end{aligned} \quad (12.11)$$

12.2.2 Kvantni brojevi j, m

Iz komutacijskih relacija (12.10) slijedi da opservable $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z$ imaju zajedničke svojstvene vektore, odnosno, bazu. Označimo je s

$$\{|j_1 j_2; j m\rangle\} \quad (12.12)$$

Vektori (12.12) čine bazu direktnog produkta prostora u kojem djeluju $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$. Dakle, uz već spomenutu bazu za pojedinačne angularne momente (12.5), baza ukupnog angularnog momenta (12.12) je alternativna baza direktnog produkta prostora angularnih momenata.

Operatori $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z$ sa zajedničkom bazom $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$ zadovoljavaju sljedeće jednadžbe za svojstvene vrijednosti

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_\alpha^2 |j_1 j_2; j m\rangle &= \hbar^2 j_\alpha (j_\alpha + 1) |j_1 j_2; j m\rangle, \quad \alpha = 1, 2. \\ \mathbf{J}^2 |j_1 j_2; j m\rangle &= \hbar^2 j (j + 1) |j_1 j_2; j m\rangle \\ J_z |j_1 j_2; j m\rangle &= \hbar m |j_1 j_2; j m\rangle \end{aligned} \quad (12.13)$$

Kvantni brojevi j, m u relacijama (12.12) i (12.13) opisuju stanja sustava s ukupnim angularnim momentom \mathbf{J} . Može se pokazati da kvantni brojevi j, m poprimaju vrijednosti

$$\begin{aligned} j &= |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 \\ m &= -j, -j + 1, \dots, j \end{aligned} \quad (12.14)$$

Kvantni brojevi j, m poprimaju cjelobrojne ili polucjelobrojne vrijednosti, slično kao i j_1, j_2, m_1, m_2 koji opisuju stanja pojedinačnih angularnih momenata.

12.2.3 Relacije ortonormiranosti

Za vektore baze $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$ vrijede relacije ortonormiranosti

$$\langle j_1 j_2; j' m' | j_1 j_2; j m \rangle = \delta_{j' m'} \delta_{j m} \quad (12.15)$$

12.3 Clebsch-Gordanovi koeficijenti

Veza između baze $\{|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle\}$ i $\{|j_1 j_2; j m\rangle\}$ glasi

$$|j_1 j_2; j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j} |j_1 j_2; m_1 m_2\rangle \quad (12.16)$$

Koeficijenti $C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j}$ nazivaju se Clebsch-Gordanovi koeficijenti. Na drugoj strani je

$$|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j} |j_1 j_2; j m\rangle \quad (12.17)$$

Clebsch-Gordanov koeficijent $C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j}$ interpretiramo kao amplitudu vjerojatnosti da sustav iz stanja $|j_1 j_2; j m\rangle$ prijeđe u stanje $|j_1 j_2; m_1 m_2\rangle$.

12.3.1 Svojstva Clebsch-Gordanovih koeficijenata

Dva važna svojstva Clebsch-Gordanovih koeficijenata su:

- $C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j}$ su realni brojevi
- $C_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 j} = \langle j_1 j_2; m_1 m_2 | j_1 j_2; j m \rangle = \langle j_1 j_2; j m | j_1 j_2; m_1 m_2 \rangle$

12.4 Dvije čestice sa spinom 1/2

Uzmimo za primjer dvije čestice spina 1/2. Tada je

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{J}_2 &= \mathbf{S}_2 \\ \mathbf{J} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = \mathbf{S} \end{aligned} \quad (12.18)$$

Kvantne brojeve koji određuju svojstvene vrijednosti označimo s

$$\begin{aligned} j_1 &= s_1 = \frac{1}{2} \\ j_2 &= s_2 = \frac{1}{2} \\ j &= s = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1 \end{aligned} \quad (12.19)$$

Označimo kraće svojstvene vektore od $\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z$

$$|s_1 s_2; s m\rangle \equiv |s m\rangle \quad (12.20)$$

jer su s_1, s_2 fiksni. Imamo

$$\begin{aligned} \{|s = 1, m = 1\rangle, |s = 1, m = 0\rangle, |s = 1, m = -1\rangle, |s = 0, m = 0\rangle\} \\ \text{ili kraće} \\ \{|11\rangle, |10\rangle, |1, -1\rangle, |00\rangle\} \end{aligned} \quad (12.21)$$

Porebno je naći vezu između stanja ukupnog angularnog momenta (12.21) i stanja

$$|s_1 s_2; m_1 m_2\rangle \equiv |m_1 m_2\rangle \quad (12.22)$$

To su stanja

$$\begin{aligned} & \left\{ |m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2}\rangle, |m_1 = \frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}\rangle, |m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = \frac{1}{2}\rangle, |m_1 = -\frac{1}{2}, m_2 = -\frac{1}{2}\rangle \right\} \\ & \text{ili kraće} \\ & \{ |++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle \} \end{aligned} \quad (12.23)$$

Veza između stanja (12.21) i (12.23) glasi

$$\begin{aligned} |11\rangle &= |++\rangle \\ |10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle &= |--\rangle \\ |00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \end{aligned} \quad (12.24)$$

Tri stanja s ukupnim spinom 1 nazivaju se *triplet*, a stanje s ukupnim spinom 0 naziva se *singlet*.

IV SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA U 3-D

13 Sferno-simetrični potencijal

13.1 Schrödingerova jednađba u 3-d

Schrödingerova jednađba u 3-d glasi

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (13.1)$$

Hamiltonijan H nakon zamjene $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$ postaje

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (13.2)$$

pa Schrödingerova jednađba dobiva oblik

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (13.3)$$

Valna funkcija Ψ , općenito, ovisi o vremenu i vektoru položaja

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (13.4)$$

13.2 Statistička interpretacija

Vjerojatnost dP da u trenutku t česticu nađemo u volumenu dV oko \mathbf{r} jednaka je

$$dP = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dV = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \quad (13.5)$$

pri čemu je valna funkcija normalizirana

$$\int |\Psi|^2 dV = 1 \quad (13.6)$$

Veličina

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (13.7)$$

naziva se gustoća vjerojatnosti.

13.3 Vremenski-neovisna Schrödingerova jednađba

Ako potencijalna energija ne ovisi o vremenu $V = V(\mathbf{r})$ tada je opće rješenje Schrödingerove jednađbe (13.3) oblika

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E c_E v_E(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (13.8)$$

Ovdje su c_E kompleksni brojevi, a funkcije $\{v_E(\mathbf{r})\}$ zadovoljavaju jednađbu svojstvenih vrijednosti za H

$$\begin{aligned} H v_E(\mathbf{r}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 v_E(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) v_E(\mathbf{r}) \\ &= E v_E(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13.9)$$

Ova se jednađba naziva vremenski-neovisna ili stacionarna Schrödingerova jednađba. Hamiltonijan H je hermitski operator pa funkcije $\{v_E\}$ čine potpun i ortogonalan skup funkcija.

Treba napomenuti da indeks E u sumi (13.8) može poprimiti diskretne i/ili kontinuirane vrijednosti energije. Ako poprima kontinuirane vrijednosti, tada se suma mijenja u integral.

13.4 Stacionarna stanja

Funkcije

$$\Psi_E(\mathbf{r}, t) = \psi_E(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (13.10)$$

rješenja su Schrödingerove jednačbe koja opisuju stacionarna stanja. U stacionarnom stanju čestica ima točno određenu energiju E , a gustoća vjerojatnosti za promatranu valnu funkciju ne ovisi o vremenu

$$\rho_E(\mathbf{r}, t) = |\Psi_E(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi_E(\mathbf{r})|^2 \quad (13.11)$$

13.5 Struja vjerojatnosti

Neka je čestica u stanju $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Struju vjerojatnosti definiramo izrazom

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (13.12)$$

13.6 Ehrenfestov teorem

Prepostavimo da se čestica giba u polju potencijala $V(\mathbf{r})$. Ehrenfestov teorem glasi

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\langle \nabla V \rangle \quad (13.13)$$

Usporedimo li dobivenu jednakost s Newtonovim zakonom, vidimo da su klasični impuls i silu zamijenile njihove prosječne vrijednosti.

13.7 Schrödingerova jednačba u sfernim koordinatama

Ako je potencijalna energija funkcija samo koordinate r , odnosno, ako se čestica giba u sferno-simetričnoj potencijalnoj energiji $V = V(r)$, onda je vremenski-neovisnu Schrödingerovu jednačbu pogodno rješavati u sfernim koordinatama.

13.7.1 Laplaceov operator u sfernim koordinatama

Laplaceov operator u sfernim koordinatama glasi

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \\ &= \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_\Omega^2 \end{aligned} \quad (13.14)$$

13.7.2 Orbitalni angularni moment

Naučili smo da je operator orbitalnog angularnog momenta

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \nabla_\Omega^2 \quad (13.15)$$

Svojstvene funkcije za \mathbf{L}^2 , kao i za z -komponentu angularnog momenta L_z , su sferni harmonici $Y_l^m(\theta, \phi)$

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= l(l+1) \hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \\ L_z Y_l^m(\theta, \phi) &= m \hbar Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (13.16)$$

13.7.3 Radijalna Schrödingerova jednačba

Vremenski-neovisna Schrödingerova jednačba u sfernim koordinatama glasi

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \frac{1}{2m} \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} + V(r) - E \right\} \psi_E = 0 \quad (13.17)$$

Gornja jednačba je separabilna po koordinatama (r, θ, ϕ) pa rješenje za ψ_E možemo naći u obliku

$$\psi_E = R(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (13.18)$$

Funkcije $R(r)$ zadovoljavaju radijalnu Schrödingerovu jednačbu

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} r^2 [V(r) - E] R(r) - l(l+1) R(r) = 0 \quad (13.19)$$

Zamjenom

$$u(r) \equiv r R(r) \quad (13.20)$$

dobivamo jednostavniju jednačbu za funkciju $u(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) - E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (13.21)$$

13.7.4 Normalizacija funkcije $u(r)$

Zbog uvjeta normalizacije funkcije Ψ_E , funkcije R i u moraju zadovoljavati sličan uvjet

$$\begin{aligned} \int |\Psi_E|^2 dV &= 1 \\ &= \int dr r^2 |R|^2 \underbrace{\int d\Omega (Y_l^m)^* Y_l^m}_{=1} \\ \Rightarrow \int dr r^2 |R|^2 &= \int dr |u|^2 = 1 \end{aligned} \quad (13.22)$$

14 Vodikov atom

Vodikov atom sastoji se od protona i elektrona. Proton ima mnogo veću masu nego elektron pa gibanje čestica oko centra mase možemo svesti na gibanje elektrona oko nepomičnog protona.

Potencijalna energija ovog sustava ima Coulombski oblik

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \quad (14.1)$$

pri čemu smo uveli oznaku

$$\begin{aligned} e^2 &= \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \\ q_e &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} &\simeq 9 \cdot 10^9 \text{ C}^{-2} \text{ J m} \end{aligned} \quad (14.2)$$

14.1 Vodiku slični ioni

Razmatranja koja slijede proširit ćemo na vodiku slične ione He^+ , Li^{++} , ... To su ioni koji imaju jedan elektron i Z protona u jezgri. U potencijalnoj energiji (14.1) napraviti ćemo zamjenu

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \quad (14.3)$$

pa imamo

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (14.4)$$

14.2 Radijalna jednadžba

Radijalna Schrödingerove jednadžba za Coulombski potencijal glasi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (14.5)$$

Riješiti ćemo ovu jednadžbu za slučaj

$$E = -|E| < 0 \quad (14.6)$$

Valne funkcije koje se dobiju predstavljaju vezana stanja elektrona. Rješenja stacionarne Schrödingerove jednadžbe su valne funkcije

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(\rho) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (14.7)$$

Funkcije $\{R_{nl}\}$ dobiju se pomoću rješenja $\{u_{nl}\}$ za radijalnu Schrödingerovu jednadžbu

$$R_{nl} = \frac{u_{nl}}{r} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (14.8)$$

U (14.8) a_0 je Bohrov radijus

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529177249 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (14.9)$$

a nova varijabla koju smo uveli

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad (14.10)$$

Funkcije $\{L_{n-l-1}^{2l+1}\}$ nazivaju se pridruženi Laguerreovi polinomi.

14.2.1 Funkcije $\{R_{nl}\}$

Funkcije $\{R_{nl}\}$ su ortonormirane

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \quad (14.11)$$

Za osnovno i prvo pobuđeno stanje imamo:

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \end{aligned} \quad (14.12)$$

14.3 Kvantni brojevi u vodikovom atomu ili vodik sličnom ionu

Kvantni broj n definira energiju elektrona (energetsku ljusku), a naziva se glavni kvantni broj

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14.13)$$

Za fiksni n , orbitalni kvantni broj l poprima vrijednosti

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (14.14)$$

koje određuju energetsku podljusku.

Magnetski kvantni broj m , za fiksni l , poprima $(2l+1)$ vrijednost

$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (14.15)$$

Kvantni broj s_z koji određuje z -projekciju spina elektrona može poprimiti vrijednosti

$$s_z = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (14.16)$$

Dakle, kvantno stanje nerelativističkog elektrona u vodikovom ili vodik sličnom atomu određeno je vektorom stanja

$$|nlms_z\rangle \quad (14.17)$$

14.3.1 Degeneracija

Broj kvantnih stanja s istom energijom (fiksni n) određuje degeneraciju energetske ljuske. U vodikovom atomu degeneracija je

$$D_n = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (14.18)$$

14.3.2 Primjer: osnovno i prvo pobuđeno stanje

Promatrajmo, najprije, prostorni dio valne funkcije. Za elektron u osnovnom stanju kvantni brojevi glase

$$n = 1; l = 0; m = 0 \quad (14.19)$$

i pripadna valna funkcija je

$$\Psi_{100}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | 100 \rangle = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0} \quad (14.20)$$

Prvom pobuđenom stanju odgovaraju četiri valne funkcije (četverostruka degeneracija) čiji su vektori stanja

$$|2, 0, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle \quad (14.21)$$

Želimo li opisati i elektronski spin, svaki od gornjih vektora moramo pomnožiti sa spinskim vektorom stanja. Na primjer, vektor stanja za elektron u osnovnom stanju sa spinom "up" glasi

$$|1, 0, 0\rangle |\frac{1}{2}\rangle = |1, 0, 0, \frac{1}{2}\rangle \quad (14.22)$$

a pripadna valna funkcija

$$\Psi_{100}(\mathbf{r}) \chi_+ \quad (14.23)$$

14.4 Korisne formule

Prosječne vrijednosti u izrazima koji slijede uzeti su u stanjima čiji su kvantni brojevi na desnim stranama jednadžbi:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \left(\frac{a_0}{2Z} \right) [3n^2 - l(l+1)] \\ \langle r^2 \rangle &= \left(\frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \right) [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \\ \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{Z}{a_0 n^2} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle &= \frac{Z^2}{[n^3 a_0^2 (l + \frac{1}{2})]} \end{aligned} \quad (14.24)$$

15 Čestica u električnom i magnetskom polju

15.1 Hamiltonijan za česticu u EM polju

Hamiltonijan glasi

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi - \boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} \quad (15.1)$$

gdje su električni potencijal Φ i vektorski potencijal \mathbf{A} povezani s električnim poljem \mathbf{E} i magnetskim poljem \mathbf{B} relacijama

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla\Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned} \quad (15.2)$$

Prva dva člana u hamiltonijanu (15.1) daju kinetičku i potencijalnu energiju "klasične" čestice u elektromagnetskom polju. Treći član je potencijalna energija čestice sa spinom \mathbf{S} i magnetskim momentom $\boldsymbol{\mu}_S \propto \mathbf{S}$ u magnetskom polju.

15.2 Magnetski moment

Ukupni magnetski moment $\boldsymbol{\mu}$ čestice mase m i naboja q u EM polju je

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S \quad (15.3)$$

Magnetski moment $\boldsymbol{\mu}_L$ je

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (15.4)$$

a magnetski moment $\boldsymbol{\mu}_S$

$$\boldsymbol{\mu}_S = -\frac{g_S \mu}{\hbar} \mathbf{S} \quad (15.5)$$

Veličina g_S koje se javlja u (15.5) naziva se spinski g -faktor, a μ magneton.

15.2.1 Magnetski moment elektrona

Elektron ima naboj $q = -e$ i spinski g -faktor

$$g_S \simeq 2 \quad (15.6)$$

pa se formule (15.4) i (15.5) mijenjaju u

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_L &= -\frac{e}{2m} \mathbf{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \\ \boldsymbol{\mu}_S &= -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \end{aligned} \quad (15.7)$$

gdje je μ_B Bohrov magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (15.8)$$

15.3 Coulombov izbor

U hamiltonijanu za EM polje javlja se operator

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 &= (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) \\ &= \mathbf{p}^2 - q\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - q\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + q^2\mathbf{A}^2 \end{aligned} \quad (15.9)$$

Djelovanje drugog člana u (15.9) na valnu funkciju ψ daje

$$\begin{aligned} q\mathbf{p} \cdot (\mathbf{A}\psi) &= \frac{q\hbar}{i} \nabla \cdot (\mathbf{A}\psi) \\ &= \frac{q\hbar}{i} \psi (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{q\hbar}{i} \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) \end{aligned} \quad (15.10)$$

Uz Coulombov izbor, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ dobivamo

$$\begin{aligned} q\mathbf{p} \cdot (\mathbf{A}\psi) &= \frac{q\hbar}{i} \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) = q\mathbf{A} \cdot (\mathbf{p}\psi) \\ \Rightarrow \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \end{aligned} \quad (15.11)$$

Jednakost (15.9) postaje

$$(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 = \mathbf{p}^2 - 2q\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + q^2\mathbf{A}^2 \quad (15.12)$$

Može se pokazati da je drugi član s desne strane u (15.12) jednak interakciji magnetskog momenta (15.4) s magnetskim poljem \mathbf{B} .

15.4 Baždarne transformacije

Promotrimo magnetsko polje

$$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z \quad (15.13)$$

Vektorski potencijal koji odgovara ovom magnetskom polju je

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2} (-y\mathbf{e}_x + x\mathbf{e}_y) \quad (15.14)$$

Druge mogućnosti za vektorski potencijal koje daju isto magnetsko polje (15.13) su

$$\begin{aligned} \mathbf{A}' &= -By\mathbf{e}_x \\ \mathbf{A}'' &= Bx\mathbf{e}_y \end{aligned} \quad (15.15)$$

Zašto se javlja ova nejednoznačnost? Maxwelllove jednadžbe povezuju polja \mathbf{E} i \mathbf{B} . Potencijali su definirani pomoću polja jednadžbama (15.2) iz kojih vidimo da "novi" potencijali (Φ', \mathbf{A}')

$$\begin{aligned} \Phi' &= \Phi - \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{A}' &= \mathbf{A} + \nabla f(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (15.16)$$

zadovoljavaju iste jednadžbe (15.2) ako ih zadovoljavaju "stari" potencijali (Φ, \mathbf{A}) . Dakle, potencijali (15.16) daju ista polja \mathbf{E} i \mathbf{B} kao i Φ, \mathbf{A} .

U primjeru (15.14) i (15.15), baždarna funkcija f glasi

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}', \quad f' &= -\frac{B}{2}xy \\ \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}'', \quad f'' &= \frac{B}{2}xy \end{aligned} \quad (15.17)$$

Ovakva se invarijantnost Maxwellovih jednadžbi naziva baždarna invarijantnost.

15.5 Schrödingerova jednađba i baždarne transformacije

Ako u Schrödingerovoj jednađbi promijenimo "stare" potencijale (Φ, \mathbf{A}) u nove (Φ', \mathbf{A}') u skladu s baždarnim transformacijama (15.16) rješenje Schrödingerove promijenit će se u

$$\Psi' = e^{iqf/\hbar} \Psi \quad (15.18)$$

Valne funkcije Ψ, Ψ' predstavljaju isto kvantno stanje jer se razlikuju samo po faznom faktoru $e^{iqf/\hbar}$. Zato kađemo da je Schrödingerova jednađba invarijantna na baždarne transformacije.

16 Identične čestice

Identične čestice imaju posve jednaka fizikalna svojstva: masu, spin, naboj,... Ne postoji svojstvo po kojem bismo razlikovali dva elektrona, na primjer. Kad bi se elektroni međusobno razlikovali, istovrsni atomi imali bi različite spektre, no znamo da to nije slučaj.

16.1 Postulat o simetrizaciji valne funkcije

16.1.1 Sustav dviju identičnih čestica

Promatrajmo sustav koji se sastoji od dvije identične čestice. Obilježimo kvantno stanje čestice 1 s α , a stanje čestice 2 s β . Tada je, na primjer, $|\alpha\rangle$ zajednički svojstveni vektor potpunog skupa komutirajućih operatora za česticu 1.

Za kvantne brojeve α i β veoma često uzima se vektor položaja \mathbf{r} i z-projekcija spina m_s . Tada je

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= |\mathbf{r}_1 m_{s1}\rangle \\ |\beta\rangle &= |\mathbf{r}_2 m_{s2}\rangle \end{aligned} \quad (16.1)$$

Formirajmo direktan produkt vektora $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$

$$|\alpha\beta\rangle \equiv |\alpha\rangle|\beta\rangle \quad (16.2)$$

Prva oznaka unutar vektora $|\alpha\beta\rangle$ (to je α) pokazuje da se **čestica 1** nalazi u kvantnom stanju α . **Druga oznaka** (to je β) pokazuje da se radi o **čestici 2** u kvantnom stanju β .

Eksperimentom je utvrđeno da skup vektora $\{|\alpha\beta\rangle\}$ nije baza direktnog produkta prostora dviju identičnih čestica već su to posebne linearne kombinacije vektora iz tog skupa. Zato je potrebno uvesti dodatni zahtjev: postulat o simetrizaciji valne funkcije (ili simetrizaciji vektora stanja).

Postulat o simetrizaciji valne funkcije za sustav dvije identične čestice glasi: zamijenimo li kvantna stanja dviju čestica valna funkcija (ili vektor stanja) ostaje ista ili mijenja predznak. Dvije mogućnosti za vektore stanja su:

$$\begin{aligned} |\alpha\beta\rangle_S &= |\beta\alpha\rangle_S \\ |\alpha\beta\rangle_A &= -|\beta\alpha\rangle_A \end{aligned} \quad (16.3)$$

Slovo S upućuje na **simetrično stanje** kojeg pomoću direktnog produkta stanja možemo pisati u obliku

$$|\alpha\beta\rangle_S \equiv C_2^S (|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) \quad (16.4)$$

Slovo A upućuje na **antisimetrično stanje** kojeg možemo napisati kao

$$|\alpha\beta\rangle_A \equiv C_2^A (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) \quad (16.5)$$

Sa C_2^S i C_2^A označili smo normalizacijske konstante koje ćemo kasnije eksplicitno napisati za slučaj N čestica.

16.1.2 Primjer

Provjerimo da li antisimetrično stanje (16.5) mijenja predznak pri zamjeni kvantnih stanja čestica

$$|\beta\alpha\rangle_A = C_2^A (|\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\rangle) = -C_2^A (|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = -|\alpha\beta\rangle_A \quad (16.6)$$

16.1.3 Sustav N identičnih čestica

Postulat o simetrizaciji generaliziramo za sustav N identičnih čestica.

Ako u sustavu N identičnih čestica zamijenimo kvantna stanja čestice k i čestice l , valna funkcija (ili vektor stanja) ostaje ista ili mijenja predznak. Dvije mogućnosti za vektore stanja su:

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}}{\alpha_k} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}}{\alpha_l} \dots \alpha_N \rangle_S = |\alpha_1 \alpha_2 \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}}{\alpha_l} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}}{\alpha_k} \dots \alpha_N \rangle_S \quad (16.7)$$

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}}{\alpha_k} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}}{\alpha_l} \dots \alpha_N \rangle_A = -|\alpha_1 \alpha_2 \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}}{\alpha_l} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}}{\alpha_k} \dots \alpha_N \rangle_A \quad (16.8)$$

Slovo S upućuje na *simetrično stanje* kojeg pomoću direktnog produkta stanja možemo pisati u obliku

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N \rangle_S = C_N^S \sum_p |\alpha_{p(1)} \alpha_{p(2)} \dots \alpha_{p(N)} \rangle \quad (16.9)$$

Slovo A upućuje na *antisimetrično stanje* kojeg možemo napisati kao

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N \rangle_A = C_N^A \sum_p (-1)^{\pi_p} |\alpha_{p(1)} \alpha_{p(2)} \dots \alpha_{p(N)} \rangle \quad (16.10)$$

U (16.9) i (16.10) zbraja se po svim permutacijama skupa $(1, 2, \dots, N)$. Jedna permutacija indeksa $1, 2, \dots, N$ označena je kao $p(1) p(2) \dots p(N)$. Simbolom π_p označili smo parnost permutacije. Konstante C_N^S i C_N^A su normalizacijske konstante i glase

$$C_N^S = \left(\frac{N_{\alpha_1}! N_{\alpha_2}! \dots N_{\alpha_N}!}{N!} \right)^{1/2} \\ C_N^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (16.11)$$

gdje je N_{α_1} broj čestica u stanju α_1 , N_{α_2} broj čestica u stanju α_2 , ..., N_{α_N} broj čestica u stanju α_N .

16.1.4 Zapis postulata pomoću valnih funkcija

Zadana je stacionarna Schrödingerova jednadžba za sustav N identičnih čestica

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (16.12)$$

Pretpostavit ćemo da su prostorni i spinski dio Hamiltonijana H neovisni pa je rješenje za (16.12)

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle|\chi\rangle \quad (16.13)$$

gdje je $|\psi\rangle$ rješenje prostornog dijela hamiltonijana, a $|\chi\rangle$ spinskog. Za opis jednočestičnih stanja odaberimo vektore oblika (16.1). Projekcija stanja $|\Psi\rangle = |\psi\rangle|\chi\rangle$ na direktni produkt vektora $\{|\mathbf{r}_i m_{si}\rangle, i = 1, \dots, N\}$ je

$$\langle \mathbf{r}_1 m_{s1}, \mathbf{r}_2 m_{s2}, \dots, \mathbf{r}_N m_{sN} | \Psi \rangle = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \chi(m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sN}) \quad (16.14)$$

Simetrična i antisimetrična *prostorna* valna funkcija je prema (16.9) i (16.10)

$$\psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = C_N^S \sum_p \psi(\mathbf{r}_{p(1)}, \mathbf{r}_{p(2)}, \dots, \mathbf{r}_{p(N)}) \\ \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = C_N^A \sum_p (-1)^{\pi_p} \psi(\mathbf{r}_{p(1)}, \mathbf{r}_{p(2)}, \dots, \mathbf{r}_{p(N)}) \quad (16.15)$$

Prema postulatu o simetrizaciji, valna funkcija za sustav (16.12) mora biti pravilno simetrizirana na sljedeći način:

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \begin{cases} \psi_S \chi_S \\ \psi_A \chi_A \end{cases} \\ \Psi_A &= \begin{cases} \psi_A \chi_S \\ \psi_S \chi_A \end{cases}\end{aligned}\quad (16.16)$$

pri čemu su ψ_S i ψ_A simetrična i antisimetrična prostorna valna funkcija, a χ_S i χ_A simetrična i antisimetrična spinska valna funkcija (ili spinor). Ukupno stanje s pravilnom simetrijom dobije se simetrizacijom posebno prostornog i posebno spinskog dijela valne funkcije.

16.1.5 Primjer

Provjerimo je li funkcija $\Psi_A = \psi_A \chi_S$ zaista antisimetrična. Zamijenimo stanja k -toj i l -toj čestici. Ukupna valna funkcija je

$$\begin{aligned}\Psi_A(\mathbf{r}_1 m_{s1}, \mathbf{r}_2 m_{s2}, \dots, \underbrace{\mathbf{r}_l m_{sl}}_{\text{čestica } k}, \dots, \underbrace{\mathbf{r}_k m_{sk}}_{\text{čestica } l}, \dots, \mathbf{r}_N m_{sN}) \\ = \psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_l, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N) \chi_S(m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sl}, \dots, m_{sk}, \dots, m_{sN}) \\ = -\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_l, \dots, \mathbf{r}_N) \chi_S(m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sk}, \dots, m_{sl}, \dots, m_{sN}) \\ = -\Psi_A(\mathbf{r}_1 m_{s1}, \mathbf{r}_2 m_{s2}, \dots, \mathbf{r}_k m_{sk}, \dots, \mathbf{r}_l m_{sl}, \dots, \mathbf{r}_N m_{sN})\end{aligned}\quad (16.17)$$

16.2 Bozoni i fermioni

Identične čestice koje imaju simetričnu valnu funkciju nazivaju se bozonima, dok se one s antisimetričnom nazivaju fermionima.

Bozoni imaju cjelobrojan spin, a fermioni polucjelobrojan. Ta se eksperimentalna činjenica može teorijski dokazati u okviru kvantne teorije polja, što je jedan od glavnih pokazatelja valjanosti te teorije.

Bozoni zadovoljavaju Bose-Einsteinovu statistiku, a fermioni Fermi-Diracovu pa se često govori o vezi između spina i statistike.

16.3 Paulijev princip isključenja

Promatramo sustav od N fermiona. Pretpostavimo da su k -ti i l -ti fermion u istom kvantnom stanju $\alpha_k = \alpha_l = \alpha$. Vektor stanja je antisimetričan

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \underbrace{\alpha}_{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}} \dots \underbrace{\alpha}_{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}} \dots \alpha_N\rangle_A = -|\alpha_1 \alpha_2 \dots \underbrace{\alpha}_{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } k}} \dots \underbrace{\alpha}_{\substack{\uparrow \\ \text{čestica } l}} \dots \alpha_N\rangle_A \quad (16.18)$$

budući se radi o fermionskom sustavu. Prebacimo vektore stanja na istu stranu jednakosti

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha \dots \alpha \dots \alpha_N\rangle_A + |\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha \dots \alpha \dots \alpha_N\rangle_A = 0 \quad (16.19)$$

odnosno,

$$|\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha \dots \alpha \dots \alpha_N\rangle_A = 0 \quad (16.20)$$

ako jednadžbu (16.19) podijelimo s 2.

Ako su dva fermiona u istom kvantnom stanju, vektor stanja je nul-vektor koji ne predstavlja moguće stanje sustava. Zaključujemo: dva fermiona ne mogu biti u istom kvantnom stanju. Ovu tvrdnju nazivamo Paulijev princip isključenja.

16.4 Sustavi neinteragirajućih čestica

Valna funkcija sustava N neinteragirajućih (ne nužno identičnih!) čestica je produkt valnih funkcija $\psi_{\alpha_i}(q_i)$ pojedinačnih čestica

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi_{\alpha_1}(q_1) \psi_{\alpha_2}(q_2) \cdots \psi_{\alpha_N}(q_N) \quad (16.21)$$

gdje smo s $q_i = (\mathbf{r}_i, m_{si})$ označili prostornu i spinsku koordinatu i -te čestice. Ako se radi o sustavu identičnih čestica, valnu funkciju (16.21) potrebno je simetrizirati

$$\begin{aligned} \psi_S(q_1, q_2, \dots, q_N) &= C_N^S \sum_p \psi_{\alpha_1}(q_{p(1)}) \psi_{\alpha_2}(q_{p(2)}) \cdots \psi_{\alpha_N}(q_{p(N)}) \\ \psi_A(q_1, q_2, \dots, q_N) &= C_N^A \sum_p (-1)^{\pi_p} \psi_{\alpha_1}(q_{p(1)}) \psi_{\alpha_2}(q_{p(2)}) \cdots \psi_{\alpha_N}(q_{p(N)}) \end{aligned} \quad (16.22)$$

16.4.1 Slaterova determinanta

Za sustav fermiona antisimetrična kombinacija u (16.22) može se napisati u obliku determinante

$$\psi_A(q_1, q_2, \dots, q_N) = C_N^A \det \begin{pmatrix} \psi_{\alpha_1}(q_1) & \psi_{\alpha_2}(q_1) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(q_1) \\ \psi_{\alpha_1}(q_2) & \psi_{\alpha_2}(q_2) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \psi_{\alpha_1}(q_N) & \psi_{\alpha_2}(q_N) & & \psi_{\alpha_N}(q_N) \end{pmatrix} \quad (16.23)$$

koja se naziva Slaterova determinanta.

V APROKSIMATIVNE METODE.

TEORIJA RASPRŠENJA

17 Varijacijski princip

Varijacijski princip zasniva se na sljedećem teoremu: želimo izračunati energiju osnovnog stanja E_g za sustav koji je opisan hamiltonijanom H , ali je Schrödingerovu jednadžbu nemoguće analitički riješiti. Ako uzmemo bilo koju normaliziranu funkciju ψ vrijedi

$$E_g \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (17.1)$$

Ovaj teorem je temelj za Rayleigh-Ritzovu varijacijsku metodu koju navodimo u koracima:

1. Pretpostavimo oblik probne funkcije ψ u kojoj se javljaju dodatni parametri $\{\alpha_i\}$

$$\psi = \psi(\mathbf{r}; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \quad (17.2)$$

2. Normaliziramo ψ , ako već nije normalizirana.

3. Računamo integral

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \int \psi^* H \psi d^3r \quad (17.3)$$

4. Tražimo ekstrem od $E = E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ po parametrima $\{\alpha_i\}$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (17.4)$$

5. Rješavamo gornji sustav jednadžbi. Pretpostavimo da su rješenja za (17.4)

$$\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0 \quad (17.5)$$

Također, pretpostavljamo da za gornja rješenja dobivamo minimum od E

$$E(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0) \leq E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \quad (17.6)$$

6. Koristimo varijacijski princip

$$E_g \leq E(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0) \quad (17.7)$$

i dobivamo približnu vrijednost za energiju osnovnog stanja.

Iako se funkcija ψ može bitno razlikovati od točne valne funkcije za osnovno stanje, vrijednost $E(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0)$ je često veoma blizu vrijednosti E_g .

18 Vremenski-neovisan račun smetnje: nedegenerirana stanja

18.1 Nesmetani i smetani problem

Pretpostavimo da smo riješili vremenski-neovisnu Schrödingerovu jednadžbu za hamiltonijan H_0

$$H_0|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^0\rangle \quad (18.1)$$

gdje su $\{|\psi_n^0\rangle\}$ ortonormirani vektori stanja

$$\langle\psi_n^0|\psi_m^0\rangle = \delta_{nm} \quad (18.2)$$

a E_n^0 su energije za H_0 . Dakle, energije i valne funkcije za problem (18.1) poznate su u analitičkom ili numeričkom obliku.

Neka se H_0 promijeni u novi hamiltonijan H pri čemu pretpostavljamo da je promjena "mala". Drugim riječima, energije i vektori stanja u novom hamiltonijanu nisu se jako promijenili u odnosu na početne energije i stanja hamiltonijana H_0 . Schrödingerova jednadžba za novi problem glasi

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (18.3)$$

Pretpostavimo da novi problem svojstvenih vrijednosti (18.3) ne možemo točno riješiti. Rayleigh-Schrödingerov račun smetnje (perturbacijski račun) je sustavna procedura za dobivanje aproksimativnih rješenja za (18.3) upotrebom poznatih rješenja problema (18.1). Hamiltonijani H_0 i H ne ovise o vremenu.

Problem (18.1) naziva se nesmetani ili nepertubirani problem (nepertubirana energija, stanje, hamiltonijan), a problem (18.3) naziva se smetani problem ili perturbirani problem.

18.1.1 Osnovne pretpostavke

Osnovne pretpostavke Rayleigh-Schrödingerovog računa smetnje za nedegenerirana stanja su:

1. Smetani hamiltonijan H može se napisati u obliku

$$H = H_0 + H' \quad (18.4)$$

gdje je H' "mala" smetnja ili perturbacija. Svojstvene vrijednosti i vektori za H_0 su poznati.

2. Hamiltonijani H_0 i H su vremenski neovisni.
3. Energija E_n^0 je nedegenerirana. Pripadni vektor stanja je $|\psi_n^0\rangle$.

18.2 Korekcije energije i vektora stanja

U hamiltonijan H uvodimo parametar λ

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (18.5)$$

Parametar λ je realan i može se kontinuirano mijenjati od 0 do 1. Takvom promjenom prelazimo iz nesmetanog problema (18.1) u smetani (18.3).

Na početku, pretpostavljamo da su energija i vektor stanja za smetani problem analitičke funkcije parametra λ pa ih možemo razviti u red potencija po λ

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^1\lambda + E_n^2\lambda^2 + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^0\rangle + |\psi_n^1\rangle\lambda + |\psi_n^2\rangle\lambda^2 + \dots \end{aligned} \quad (18.6)$$

Uvrštavanje u (18.3) i izjednačavanje koeficijenata uz istoimene *potencije* od λ na lijevoj i desnoj strani jednadžbe dat će sustav jednakosti pomoću kojih ćemo dobiti *korekcije* energije E_n^1, E_n^2, \dots i *korekcije* vektora stanja $|\psi_n^1\rangle, |\psi_n^2\rangle, \dots$

18.2.1 Korekcije prvog reda

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \\ |\psi_n^1\rangle &= \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle \end{aligned} \quad (18.7)$$

18.2.2 Korekcije drugog reda

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \\ |\psi_n^2\rangle &= \sum_{k \neq n} \sum_{l \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | H' | \psi_l^0 \rangle \langle \psi_l^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_l^0)} |\psi_k^0\rangle - \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_k^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} |\psi_k^0\rangle \end{aligned} \quad (18.8)$$

18.2.3 Konvergencija rješenja

Na kraju računa, u jednakostima (18.6) uzimamo granicu $\lambda \rightarrow 1$

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^0\rangle + |\psi_n^1\rangle + |\psi_n^2\rangle + \dots \end{aligned} \quad (18.9)$$

Iz korekcija prvog i drugog reda vidimo da će redovi u (18.9) brzo konvergirati samo ako je

$$\frac{|\langle \psi_k^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|}{|E_n^0 - E_k^0|} \ll 1 \quad (18.10)$$

U tom slučaju energija E_n je približno točna već s prvom ili drugom korekcijom.

18.3 Normalizacija

Korekcije vektora stanja $|\psi_n^1\rangle, |\psi_n^2\rangle, \dots$ određene su do na umnožak faze i vektora $|\psi_n^0\rangle$. Zbog toga svojstveni vektor smetanog problema $|\psi_n\rangle$ smijemo tijekom računanja normalizirati uvjetom:

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n \rangle = 1 \quad (18.11)$$

Uvjet (18.11) ekvivalentan je uvjetu ortogonalnosti $\langle \psi_n^0 | \psi_n^s \rangle = 0, s = 1, 2, \dots$

19 Vremenski-neovisan račun smetnje: degenerirana stanja

19.1 Početne pretpostavke

Početni problem zadan je hamiltonijanom H_0 (nesmetani problem). Pretpostavljamo da je E^0 p -puta degenerirana i da joj odgovaraju vektori stanja $\{|\psi_1^0\rangle, |\psi_2^0\rangle, \dots, |\psi_p^0\rangle\}$ za koje vrijedi

$$H_0|\psi_k^0\rangle = E^0|\psi_k^0\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (19.1)$$

Stanja $\{|\psi_k^0\rangle, k = 1, 2, \dots, p\}$ su ortonormirana

$$\langle\psi_k^0|\psi_l^0\rangle = \delta_{kl} \quad (19.2)$$

Ako na sustav dodatno počne djelovati slaba smetnja H' , hamiltonijan glasi (smetani problem)

$$H = H_0 + H' \quad (19.3)$$

a problem svojstvenih vrijednosti za H

$$\begin{aligned} H|\alpha\rangle &= (H_0 + H')|\alpha\rangle \\ &= E|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (19.4)$$

Uvodimo parametar λ i zapisujemo energiju i vektor stanja u obliku reda potencija po λ

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \lambda H' \\ |\alpha\rangle &= |\alpha^0\rangle + \lambda|\alpha^1\rangle + \lambda^2|\alpha^2\rangle + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^1 + \lambda^2 E^2 + \dots \end{aligned} \quad (19.5)$$

U jednakostima (19.5) su E^1, E^2, \dots korekcije energije, a $|\alpha^1\rangle, |\alpha^2\rangle, \dots$ korekcije vektora stanja. Vektor $|\alpha^0\rangle$ je linearna kombinacija vektora $\{|\psi_k^0\rangle\}$

$$|\alpha^0\rangle = \sum_{k=1}^p a_k |\psi_k^0\rangle \quad (19.6)$$

gdje su koeficijenti a_k

$$a_k = \langle\alpha^0|\psi_k^0\rangle \quad (19.7)$$

19.2 Prvi red računa smetnje

Prvim redom Rayleigh-Schrödingerova računa smetnje za degenerirana stanja određujemo korekcije energije E^1 i koeficijente a_k iz jednakosti (19.6). Općenito, za p -struku degeneraciju dobit ćemo p vrijednosti za E^1 . Svakoj vrijednosti iz skupa E^1 odgovara jedan skup koeficijenata a_k .

Uvrstimo izraze (19.5) u smetani problem (19.4). S lijeve i s desne strane jednadžbe uz λ imamo

$$H_0|\alpha^1\rangle + H'|\alpha^0\rangle = E^0|\alpha^1\rangle + E^1|\alpha^0\rangle \quad (19.8)$$

Ako u jednadžbu (19.8) uvrstimo linearnu kombinaciju (19.6), te cijelu jednadžbu pomnožimo vektorima $\{|\psi_l^0\rangle\}$, dobivamo skup linearnih jednadžbi za koeficijente a_k

$$\sum_{k=1}^p (\langle\psi_l^0|H'|\psi_k^0\rangle - \delta_{lk} E^1) a_k = 0, \quad l = 1, 2, \dots, p \quad (19.9)$$

Radi preglednosti gornja se jednakost često zapisuje u matricnoj formi

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E^1 & H'_{12} & \cdots & H'_{1p} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^1 & \cdots & H'_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{p1} & H'_{p2} & \cdots & H'_{pp} - E^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_p \end{pmatrix} = 0 \quad (19.10)$$

gdje je

$$H'_{lk} = \langle \psi_l^0 | H' | \psi_k^0 \rangle = \langle \psi_k^0 | H' | \psi_l^0 \rangle^* = H'^*_{kl} \quad (19.11)$$

jer je H' hermitski operator. Iz (19.10) vidimo da korekcije energije i nova stanja dobivamo tako da riješimo problem svojstvenih vrijednosti za smetnju H' u bazi $\{|\psi_k^0\rangle\}$.

19.3 Teorem o dijagonalizaciji smetnje

Zadan je (smetani) hamiltonijan H

$$H = H_0 + H' \quad (19.12)$$

takav da vrijedi $[H_0, H'] \neq 0$, a energija E^0 je p -struko degenerirana.

Pretpostavimo da smo pronašli hermitski operator A sa svojstvom

$$\begin{aligned} [H_0, A] &= 0 \\ [H', A] &= 0 \\ H_0 |\psi_k\rangle &= E^0 |\psi_k\rangle \\ A |\psi_k\rangle &= \lambda_k |\psi_k\rangle, \quad k = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (19.13)$$

gdje su $\{|\psi_k\rangle\}$ svojstveni vektori koji odgovaraju degeneriranoj vrijednosti E^0 , a svojstvene vrijednosti λ_k su različite.

Tada je smetnja H' dijagonalna u potprostoru kojeg razapinju $\{|\psi_k\rangle\}$.

19.3.1 Napomena

Ako su prepostavke gornjeg teorema ispunjene tada se korekcije energije u prvom redu računa smetnje za degenerirana stanja svode na računanje korekcija u prvom redu računa smetnje za nede degenerirana stanja.

20 WKB aproksimacija

20.1 Valjanost WKB aproksimacije

Wentzel-Kramers-Brillouin ili WKB metodom dobivamo aproksimativna rješenja za valne funkcije i energije u stacionarnoj Schrödingerovoj jednačini u jednoj dimenziji. Metodu možemo upotrijebiti i za radijalnu Schrödingerovu jednačinu u slučaju sferno-simetričnog potencijala.

Osnovna pretpostavka za primjenu WKB metode jest da se potencijal sporo mijenja na duljini koja je mnogo puta veća od valne duljine čestice. Drugim riječima, valna duljina mora biti mnogo manja od duljine po kojoj se potencijal značajno mijenja

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - V(x))}} \ll \frac{2(E - V(x))}{dV/dx} \quad (20.1)$$

gdje je reducirana valna duljina $\lambda = \lambda/2\pi$.

20.2 WKB valne funkcije

20.2.1 Područje $E > V(x)$

U području $E > V(x)$, WKB aproksimativna rješenja su oblika

$$\psi_{>}^{(\pm)}(x) = \frac{c_{>}}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) \quad (20.2)$$

gdje je $c_{>}$ konstanta, a impuls čestice $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$. Opće rješenje je linearna kombinacija $\psi_{>}^{(+)}$ i $\psi_{>}^{(-)}$ rješenja.

20.2.2 Područje $E < V(x)$

U području $E < V(x)$, WKB aproksimativna rješenja su oblika

$$\psi_{<}^{(\pm)}(x) = \frac{c_{<}}{\sqrt{|q(x)|}} \exp\left(\pm \frac{1}{\hbar} \int |q(x)| dx\right) \quad (20.3)$$

gdje je $c_{<}$ konstanta, a $q(x) = i|q(x)| = i\sqrt{2m(V(x) - E)}$. Opće rješenje je linearna kombinacija $\psi_{<}^{(+)}$ i $\psi_{<}^{(-)}$ rješenja.

20.3 Točke obrata

U blizini klasičnih točaka obrata x_0 za koje je $E \approx V(x_0)$, WKB valne funkcije nisu valjane jer su $p(x), q(x) \approx 0$. WKB aproksimacija pretpostavlja, nadalje, da potencijal u tom području ima linearnu ovisnost o x

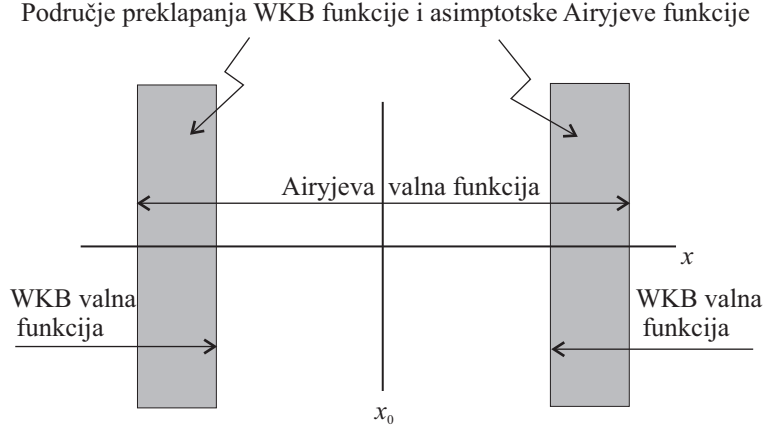
$$V(x) \approx V(x_0) + \frac{dV(x_0)}{dx}(x - x_0) \approx E + V'(x_0)(x - x_0) \quad (20.4)$$

Schrödingerova jednačina za linearni potencijal može se točno riješiti, a rješenja su Airyjeve funkcije

$$\begin{aligned} \text{Ai}(z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) ds \\ \text{Bi}(z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[e^{-\frac{s^3}{3} + sz} + \sin\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) \right] ds \end{aligned} \quad (20.5)$$

gdje je varijabla z definirana relacijom

$$z \equiv \left[\frac{2m}{\hbar} V'(x_0) \right]^{1/3} (x - x_0) \quad (20.6)$$



Slika 20.1

Airyjeve funkcije poklapaju se s WKB funkcijama u području koje je "dovoljno daleko" od točke obrata (Slika 20.1). U tom području smijemo ih zamijeniti s asimptotskim oblicima za $Ai(z)$ i $Bi(z)$. Ako je $z \gg 0$, odnosno $x \gg x_0$, vrijedi

$$\begin{aligned} Ai(z) &\sim \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} \exp\left(-\frac{2}{3}z^{3/2}\right) \\ Bi(z) &\sim \frac{1}{\sqrt{\pi}z^{1/4}} \exp\left(\frac{2}{3}z^{3/2}\right) \end{aligned} \quad (20.7)$$

Za $z \ll 0$ ili $x \ll x_0$ je

$$\begin{aligned} Ai(z) &\sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \\ Bi(z) &\sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(-z)^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}(-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (20.8)$$

20.4 Izračun WKB energija za vezana stanja

Spajanjem aproksimativnih WKB rješenja i asimptotskih oblika Airyjevih funkcija u području preklapanja mogu se povezati integracijske konstante u tim valnim funkcijama. Ovaj račun ostavlja samo jednu konstantu D u WKB rješenjima koja glase:

$$\begin{aligned} \psi_l(x) &\approx \frac{2D}{\sqrt{p(x)}} \sin\left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right], \quad x < x_0 \\ \psi_r(x) &\approx \frac{2D}{\sqrt{|q(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |q(x')| dx'\right], \quad x > x_0 \end{aligned} \quad (20.9)$$

Upotrebom formula (20.9) možemo doći do aproksimativnih vrijednosti energija za vezana stanja. Pro-matrat ćemo 3 slučaja ovisno o tome koliko je rubnih točaka na potencijalu $V \rightarrow \infty$. U svim ovim slučajevima WKB aproksimacija daje veoma dobre rezultate ako kvantni broj n ima veliku vrijednost, što je u skladu s poluklasičnim opisom.

20.4.1 Dvije rubne točke na potencijalu $V \rightarrow \infty$

U ovom slučaju su rubne točke područja 0 i a u kojem računamo Schrödingerovu jednadžbu na potenci-jalu $V \rightarrow \infty$. Približne vrijednosti energija računamo pomoću izraza

$$\int_0^a p(x) dx = n\pi\hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (20.10)$$

20.4.2 Jedna rubna točka na potencijalu $V \rightarrow \infty$

Jedna rubna točka područja u kojem računamo Schrödingerovu jednadžbu je na potencijalu $V \rightarrow \infty$. Na drugom rubu, oko točke obrata x_0 , potencijal aproksimiramo linearnom funkcijom. Približne vrijednosti energija računamo pomoću

$$\int_0^{x_0} p(x) dx = \left(n - \frac{1}{4}\right) \pi \hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (20.11)$$

20.4.3 Dvije rubne točke na konačnom potencijalu

Obje rubne točke x_1 i x_2 su na konačnom potencijalu pa u rubnim točkama aproksimiramo potencijal linearnom funkcijom. Energije računamo pomoću formule

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \left(n - \frac{1}{2}\right) \pi \hbar, \quad n = 1, 2, \dots \quad (20.12)$$

21 Vremenski-ovisan račun smetnje

21.1 Podjela

U ovom poglavlju promatrat ćemo probleme u kojim hamiltonijan sustava eksplicitno ovisi o vremenu, $H = H(\mathbf{r}, t)$. Broj problema s vremenski-ovisnim hamiltonijanom koji se mogu točno riješiti je mali pa je zato potrebno razviti aproksimativne metode. Spomenut ćemo tri metode koje su najčešće obrađene u udžbenicima kvantne mehanike, a detaljnije ćemo razraditi vremenski ovisan ili Diracov račun smetnje.

- **Vremenski ovisan račun smetnje** - Osnovna pretpostavka metode jest da vremenski-ovisna "mala" smetnja uzrokuje prijelaze između stacionarnih stanja nesmetanog problema. Metodu ćemo podrobnije razjasniti na način kako je to učinio Dirac (1927.g.), pa se zato često naziva **Diracov račun smetnje**.
- **Aproksimacija nagle promjene** - Osnovna pretpostavka metode jest da sustav "naglo" promijenjen hamiltonijan pri čemu promjena ne mora biti mala. Hamiltonijani prije i nakon promjene su vremenski-neovisni.
- **Adijabatska aproksimacija** - Osnovna pretpostavka metode jest da sustav "polagano" mijenja hamiltonijan u vremenu, pri čemu se svojstvena stanja i energije također polagano mijenjaju.

21.2 Diracov račun smetnje

21.2.1 Schrödingerova jednadžba za vremenski-ovisan hamiltonijan

Schrödingerova jednadžba za vremenski ovisan hamiltonijan $H(\mathbf{r}, t)$ glasi

$$H|\Psi; t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi; t\rangle \quad (21.1)$$

Pretpostavljamo da hamiltonijan H (smetani problem) ima oblik

$$H = H_0 + H' \quad (21.2)$$

gdje dio hamiltonijana $H'(\mathbf{r}, t)$ ovisi vremenu. Svojstveni vektori i energije za nesmetani hamiltonijan $H_0(\mathbf{r})$ su poznati

$$H_0|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \quad (21.3)$$

Vektori stanja $\{|\psi_k\rangle\}$ tvore ortonormiranu bazu vektorskog prostora na kojem djeluje hamiltonijan H_0 . Opće rješenje jednadžbe (21.1) tražit ćemo kao razvoj po vektorima baze

$$|\Psi; t\rangle = \sum_k c_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle \quad (21.4)$$

gdje koeficijenti $c_k(t)$ ovise o vremenu. Pomnožimo li cijelu jednadžbu slijeva s $e^{iE_n t/\hbar} \langle \psi_n |$ te iskoristimo ortonormiranost vektora $\{|\psi_k\rangle\}$, za koeficijent $c_n(t)$ dobijemo

$$c_n(t) = \langle \psi_n | \Psi; t \rangle e^{iE_n t/\hbar} \quad (21.5)$$

U skladu s postulatima kvantne mehanike, koeficijenti $\langle \psi_n | \Psi; t \rangle$ su amplitude vjerojatnosti da sustav iz stanja $|\Psi; t\rangle$ prijeđe u stanje $|\psi_n\rangle$, a $|\langle \psi_n | \Psi; t \rangle|^2 = |c_n|^2$ se pridružene vjerojatnosti.

Usporedimo rješenje (21.4) s općim rješenjem Schrödingerove jednadžbe za vremenski-neovisan hamiltonijan (2.13). Struktura rješenja je ista, s tim da koeficijenti $c_k(t)$ u (21.4) ovise o vremenu, dok su koeficijenti c_k u (2.13) konstantni.

Uvrstimo pretpostavljeno rješenje (21.4) u početnu jednadžbu (21.1). Pomnožimo li slijeva s $e^{iE_nt/\hbar}\langle\psi_n|$, dobijemo sustav vezanih diferencijalnih jednadžbi za koeficijente c_n

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} = \sum_k c_k e^{i\omega_{nk}t} H'_{nk}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (21.6)$$

gdje smo matrični element smetnje označili s $H_{nk} = \langle\psi_n|H'|\psi_k\rangle$, a razliku energija obilježili frekvencijom

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar} \quad (21.7)$$

Sustav jednadžbi (21.6) je, ustvari, početna jednadžba (21.1) zapisana u bazi $\{|\psi_k\rangle\}$.

21.2.2 Pretpostavke Dircovog računa smetnje

Diracovim računom smetnje riješit ćemo sustav (21.6) aproksimativno iteracijama pod sljedećim pretpostavkama:

1. Pretpostavit ćemo da je početnom trenutku t_0 sustav u jednom od svojstvenih stanja hamiltonijana H_0 . Označimo ga s $|\psi_i\rangle$. Za početno stanje $|\psi_i\rangle$ vrijedi

$$\begin{aligned} H_0|\psi_i\rangle &= E_i|\psi_i\rangle \\ |\Psi; t_0\rangle &= e^{-iE_it_0/\hbar}|\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (21.8)$$

Očito, u početnom trenutku t_0 vrijedi

$$c_k(t_0) = \delta_{ki} \quad (21.9)$$

2. Pretpostavit ćemo da je H' "mala" smetnja koja uzrokuje da sustav iz početnog stanja $|\psi_i\rangle$ prelazi u ostala stanja $\{|\psi_k\rangle\}$.

Napišimo hamiltonijan smetanog problema (21.2) u obliku

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (21.10)$$

Parametar λ , slično kao i kod vremenski-neovisnog računa smetnje, služi da odredimo red korekcije za koeficijente c_n . Na kraju računa postavljamo $\lambda = 1$. Primijetimo da će se zbog promjene $H' \rightarrow \lambda H'$ u (21.10) matrični element smetnje u (21.6) promijeniti u $H'_{nk} \rightarrow \lambda H'_{nk}$.

Koeficijente c_n zapisat ćemo u obliku

$$c_n = c_n^{(0)} + \lambda c_n^{(1)} + \lambda^2 c_n^{(2)} + \dots \quad (21.11)$$

gdje je $c_n^{(0)}$ nulta korekcija, $c_n^{(1)}$ prva korekcija, $c_n^{(2)}$ druga korekcija za koeficijent c_n .

Uvrstimo li (21.10) i (21.11) u sustav diferencijalnih jednadžbi (21.6) te izjednačimo izraze uz istomene potencije parametra λ na lijevoj i desnoj strani jednadžbe, dobijemo

$$\begin{aligned} \dot{c}_n^{(0)} &= 0 \\ \dot{c}_n^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{nk} e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(0)} \\ \dot{c}_n^{(2)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{nk} e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(1)} \\ &\vdots \\ \dot{c}_n^{(s)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{nk} e^{i\omega_{nk}t} c_k^{(s-1)} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (21.12)$$

gdje indeks s označava red korekcije za c_n , dok je $\dot{c}_n^{(s)}$ derivacija s -te korekcije po vremenu.

21.2.3 Korekcije nultog reda

Nultu korekciju znamo zbog pretpostavke 1

$$c_k^{(0)} = \delta_{ki} \quad (21.13)$$

što je rješenje prve jednadžbe u (21.12).

21.2.4 Korekcije prvog reda

Uvrstimo li (21.13) u drugu jednadžbu sustava (21.12) dobijemo

$$\dot{c}_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{nk} e^{i\omega_{nk}t} \delta_{ki} = \frac{1}{i\hbar} H'_{ni} e^{i\omega_{ni}t} \quad (21.14)$$

Nakon integriranja jednadžbe (21.14), za $n \neq i$ dobivamo

$$c_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H'_{ni}(t_1) e^{i\omega_{ni}t_1} dt_1 \quad (21.15)$$

gdje je, zbog pretpostavke 1, $c_n^{(1)}(t_0) = 0$. Ako je $n = i$ amplituda glasi

$$c_i^{(1)} = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H'_{ii}(t_1) dt_1 \quad (21.16)$$

jer je $c_i^{(1)}(t_0) = 1$.

21.2.5 Korekcije drugog reda

Korekcije drugog reda za koeficijente c_n , $n \neq i$ dobijemo nakon uvrštavanja (21.15) u treću jednadžbu sustava (21.12), te integriranja

$$c_n^{(2)} = \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_k \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i\omega_{nk}t_1} H'_{nk}(t_1) e^{i\omega_{ki}t_2} H'_{ki}(t_2) \quad (21.17)$$

21.2.6 Normalizacija

Ako su koeficijenti $c_k(t)$ izračunati do s -tog reda u računu smetnje, uvjet normalizacije zadovoljen je

$$\sum_k |c_k(t)|^2 = 1 \quad (21.18)$$

samo do s -tog reda po smetnji H' .

21.2.7 Vjerojatnosti prijelaza

Vjerojatnost prijelaza iz stanja $|\psi_i\rangle$ u stanje $|\psi_n\rangle$ je

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n(t)|^2 = \left| c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \right|^2 \quad (21.19)$$

21.3 Važniji primjeri

21.3.1 Konstantna smetnja

Pretpostavimo da je u početnom trenutku sustav u stanju $|\psi_i\rangle$ s energijom E_i . Neka je vremenski ovisna smetnja oblika

$$H'(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} V(\mathbf{r}, \mathbf{S}), & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (21.20)$$

gdje smo ostavili mogućnost da V ovisi o položaju \mathbf{r} i spinu \mathbf{S} . Vjerojatnost da sustav iz stanja $|\psi_i\rangle$ prijeđe u jedno od stanja $|\psi_n\rangle$ u prvom redu računa smetnje je

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n(t)|^2 \simeq \left| c_n^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{4|V_{ni}|^2}{(E_n - E_i)^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \quad (21.21)$$

Za veliki t , što je uobičajen uvjet u laboratorijskim uvjetima, vjerojatnost (21.21) je veoma mala, osim za stanja čije energije E_n zadovoljavaju uvjet

$$|E_n - E_i| \sim \frac{2\pi\hbar}{t} \quad (21.22)$$

odnosno, uvjet $E_n \simeq E_i$.

21.3.2 Harmonička smetnja

Pretpostavimo da je u početnom trenutku sustav u stanju $|\psi_i\rangle$ s energijom E_i . Neka je vremenski ovisna smetnja oblika

$$H'(\mathbf{r}, \mathbf{S}, t) = \begin{cases} V(\mathbf{r}, \mathbf{S}) \cos \omega t, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (21.23)$$

Vjerojatnost da sustav iz stanja $|\psi_i\rangle$ prijeđe u jedno od stanja $|\psi_n\rangle$ u prvom redu računa smetnje je

$$P_{i \rightarrow n}(t) = |c_n(t)|^2 \simeq \left| c_n^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{(E_n - E_i \pm \hbar\omega)^2} \sin^2 \left[\frac{(E_n - E_i \pm \hbar\omega)t}{2\hbar} \right] \quad (21.24)$$

Za veliki t , što je uobičajen uvjet u laboratorijskim uvjetima, vjerojatnost (21.24) je veoma mala, osim za stanja čije energije E_n zadovoljavaju uvjet

$$|E_n - E_i \pm \hbar\omega| \sim \frac{2\pi\hbar}{t} \quad (21.25)$$

odnosno, uvjet $E_n \simeq E_i - \hbar\omega$ za *stimuliranu emisiju* i uvjet $E_n \simeq E_i + \hbar\omega$ za *apsorpciju*.

22 Teorija raspršenja. Bornova aproksimacija

22.1 Uvod

U teoriji raspršenja pokušavaju se dobiti informacije o prirodi interakcije između upadnih čestica i mete usporedbom izračunatog i izmjerenog udarnog presjeka.

22.2 Klasična teorija raspršenja

Upadna čestica energije E i parametra sraza b , raspršuje se na drugoj čestici koja je meta. Pretpostavljamo da je potencijal kojim čestice međudjeluju sferno-simetričan, $V = V(r)$.

Nakon sraza, daleko od mete upadna čestica giba se po pravcu koji zatvara kut θ u odnosu na početni smjer. Osnovni zadatak klasičnog raspršenja je: naći $\theta = \theta(b, E)$.

Definiramo:

- Diferencijalni udarni presjek $d\sigma/d\Omega$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{broj čestica raspršenih u } d\Omega \text{ po jediničnom vremenu}}{\text{broj upadnih čestica kroz jediničnu površinu po jediničnom vremenu}} \quad (22.1)$$

U klasičnoj fizici udarni presjek je

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{klasično}} = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (22.2)$$

- Totani udarni presjek σ_{tot}

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (22.3)$$

22.3 Kvantna teorija raspršenja

Upadne čestice opisat ćemo ravnim valom

$$\psi(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (22.4)$$

Ravni val nailazi na potencijal mete $V = V(\mathbf{r})$ koji ga raspršuje i stvara sferni val.

Asimptotsko rješenje Schrödingrove jednačbe glasi

$$\psi(r, \theta) \sim A \left\{ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \quad (22.5)$$

gdje je

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad E > 0 \quad (22.6)$$

Uzmemo li da je upadni snop jediničnog intenziteta, tada je $A = 1$. Funkcija $f(\theta, \phi)$ naziva se **amplituda raspršenja** i jednaka je

$$f(\theta, \phi) \equiv -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3r' \quad (22.7)$$

Veza između amplitude raspršenja i diferencijalnog udarnog presjeka $d\sigma/d\Omega$ glasi

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (22.8)$$

Totalni udarni presjek dan je formulom (22.3).

Pretpostavljamo da rješenje (22.5) vrijedi u području u kojem mjerimo intenzitet raspršenih čestica kao funkciju kutova (θ, ϕ) , odnosno, diferencijalni udarni presjek $d\sigma/d\Omega$. Formulom (22.8) je, tada, ostvarena veza između teorije raspršenja i eksperimenta.

22.4 Bornova aproksimacija

Bornova aproksimacija je kraći naziv za prvu Bornovu aproksimaciju. U toj aproksimaciji u izrazu za amplitudu raspršenja (22.7) zamjenjujemo

$$\psi(\mathbf{r}') \rightarrow e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (22.9)$$

pa imamo

$$f(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d^3r' = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') d^3r' \quad (22.10)$$

gdje smo promjenu valnog vektora označili s

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (22.11)$$

Primijetimo da je u jednadžbi (22.10) amplituda raspršenja proporcionalna Fourierovom transformatu za potencijal $V(\mathbf{q})$. U procesu elastičnog raspršenja smjer valnog vektora se mijenja dok iznos ostaje nepromijenjen

$$k' = k \quad (22.12)$$

Posebno, za sferno-simetrični potencijal amplituda raspršenja postaje

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r' V(r') \sin(qr') dr' \quad (22.13)$$

Iznos vektora \mathbf{q} jednak je

$$q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (22.14)$$

23 Metoda parcijalnih valova

23.1 Pretpostavke

Promatramo elastično raspršenje čestica na sferno-simetričnom potencijalu $V(r)$. Pretpostavljamo da potencijal ima konačan doseg ili da pada brže od $1/r^2$. Metoda, zato, nije valjana za Coulombski potencijal (pada kao $1/r$).

Podijelimo područje integracije Schrödingerove jednadžbe na dva dijela:

1. Područje detekcije čestica u kojem je $V(r) = 0$ (točnije, $V(r) \simeq 0$).
2. Područje raspršenja u kojem je potencijal $V(r) \neq 0$.

23.2 Područje detekcije čestica

To se područje nalazi u blizini detektora čestica, veoma daleko od centra raspršenja. Neka se smjer upadnih čestica podudara sa z -osi koordinatnog sustava. Upadne čestice opisat ćemo ravnim valom e^{ikz} , gdje je valni vektor zadan izrazom (22.6). Raspršene čestice opisat ćemo sfernim valom e^{ikr}/r . U području detekcije čestica, odnosno, mjerenja diferencijalnog udarnog presjeka, vrijedi asimptotsko rješenje Schrödingerove jednadžbe

$$\psi(r, \theta) \sim A \left\{ e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\} \quad (23.1)$$

gdje je A konstanta normalizacije, a $f(\theta)$ amplituda raspršenja. Točno rješenje Schrödingerove jednadžbe za $V(r) = 0$ je oblika

$$\psi(r, \theta) = A \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \left[j_l(kr) + ik B_l h_l^{(1)}(kr) \right] P_l(\cos \theta) \quad (23.2)$$

gdje je $j_l(kr)$ sferna Besselova funkcija prve vrste, a $h_l^{(1)}(kr)$ sferna Hankelova funkcija prve vrste. Amplitudu l -tog parcijalnog vala B_l treba odrediti iz uvjeta neprekidnosti valne funkcije i njene derivacije na rubu između dva područja integracije Schrödingerove jednadžbe.

Kad $r \rightarrow \infty$ rješenje (23.2) prelazi u asimptotsko rješenje (23.1) pri čemu se za amplitudu raspršenja dobiva

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) B_l P_l(\cos \theta) \quad (23.3)$$

23.3 Područje raspršenja

U području raspršenja treba riješiti radijalnu Schrödingerovu jednadžbu za $R(r)$ ili za $u(r) = rR(r)$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) &= 0 \\ \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) &= 0 \end{aligned} \quad (23.4)$$

Ukupno rješenje, zatim, treba razviti po sfernim valovima (parcijalnim valovima) oblika $j_l(kr) P_l(\cos \theta)$ i $h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos \theta)$. To činimo zato da dobiveni oblik možemo usporediti s valnom funkcijom iz područja detekcije (23.2).

23.4 Udarni presjeci

Odredimo li koeficijente B_l u (23.2), amplituda raspršenja (23.3) također će biti određena. Diferencijalni udarni presjek je

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \sum_{l'=0} \sum_{l=0} (2l' + 1) (2l + 1) B_{l'}^* B_l P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \quad (23.5)$$

Integriramo li gornju jednakost po prostornom kutu dobivamo totalni udarni presjek

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4\pi \sum_{l=0} (2l + 1) |B_l|^2 \quad (23.6)$$

23.5 Fazni pomaci

Koeficijenti B_l uobičajno se zapisuju pomoću faznih pomaka δ_l u obliku

$$B_l = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (23.7)$$

pa je amplituda raspršenja

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0} (2l + 1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) \quad (23.8)$$

Totalni udarni presjek izražen pomoću faznih pomaka δ_l glasi:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0} (2l + 1) \sin^2 \delta_l \quad (23.9)$$

Uvođenjem faznih pomaka pojednostavili smo računanje: umjesto kompleksnih amplituda l -tog parcijalnog vala B_l računamo realne fazne pomake δ_l . S druge strane, svaki l -ti parcijalni val nakon raspršenja na sferno-simetričnom potencijalu daleko od centra raspršenja, dobije fazni pomak $2\delta_l$. Vrijedi zakon očuvanja angularnog momenta jer je potencijal sferno-simetričan pa se svaki parcijalni val (fiksni l) raspršuje neovisno o drugim valovima. Na taj smo način faznim pomacima dali fizičku interpretaciju.

Iz (23.7) možemo izračunati fazne pomake po formuli

$$\tan \delta_l = \frac{\text{Im}(B_l)}{\text{Re}(B_l)} \quad (23.10)$$

VI PRILOZI

24 Fourierov red i Fourierov integral

Definicija

Ako je $f(x)$ periodična funkcija s periodom L , tada je možemo razviti u Fourierov red

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n e^{ik_n x} \quad (24.1)$$

gdje je $k_n = 2\pi n/L$. Koeficijenti reda a_n dani su jednadžbom

$$a_n = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) e^{-ik_n x} dx \quad (24.2)$$

Fourierov transform

Fourierova transformacija funkcije $f(x)$ definirana je izrazom

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (24.3)$$

dok je inverzna Fourierova transformacija dana s

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \quad (24.4)$$

U kvantnoj mehanici transformacije (1.3), (1.4) poprimaju oblik

$$\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (24.5)$$

i

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{ipx/\hbar} dp \quad (24.6)$$

Ovdje je $\Psi(x)$ valna funkcija u x -reprezentaciji, a $\Phi(p)$ valna funkcija u p -reprezentaciji. Posebnu važnost imaju dvije formule iz teorije o Fourierovim transformacijama

$$\text{Jednakost normi: } \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |F(k)|^2 dk \quad (24.7)$$

$$\text{Parsevalov teorem: } \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g^*(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)G^*(k)dk \quad (24.8)$$

25 Diracova delta funkcija $\delta(x)$

Definicija

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)dx = f(x_0) \quad (25.1)$$

Važnija svojstva

$$\begin{aligned}
 \delta(-x) &= \delta(x) \\
 \delta(cx) &= \frac{1}{c}\delta(x), \quad c > 0 \\
 x\delta(x - x_0) &= x_0\delta(x - x_0)
 \end{aligned} \tag{25.2}$$

Primijetite da iz zadnje jednakosti slijedi $x\delta(x) = 0$. Također vrijedi

$$\begin{aligned}
 f(x)\delta(x - x_0) &= f(x_0)\delta(x - x_0) \\
 \delta(x^2 - c^2) &= \frac{1}{2c} [\delta(x - c) + \delta(x + c)], \quad c > 0 \\
 \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_1)\delta(x - x_2)dx &= \delta(x_1 - x_2) \\
 \delta[f(x)] &= \sum_i \left(\frac{df}{dx} \Big|_{x_i} \right)^{-1} \delta(x - x_i)
 \end{aligned} \tag{25.3}$$

gdje su x_i jednostruke nule funkcije $f(x)$.

Derivacija δ -funkcije: $\delta'(x)$

Derivaciju δ -funkcije $\delta'(x)$ definiramo relacijom

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta'(x)dx = - \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=0} \tag{25.4}$$

Važnija svojstva funkcije $\delta'(x)$ i viših derivacija

$$\begin{aligned}
 \delta'(-x) &= -\delta'(x) \\
 \delta^{(n)}(-x) &= (-1)^n \delta^{(n)}(x) \\
 x\delta^{(n)}(x) &= -n\delta^{(n-1)}(x) \\
 \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta^{(n)}(x)dx &= (-1)^n \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=0}
 \end{aligned} \tag{25.5}$$

δ -funkcija u tri dimenzije

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)d^3r = f(\mathbf{r}_0) \tag{25.6}$$

gdje je

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0) \tag{25.7}$$

δ -funkcija u sfernim koordinatama (r, θ, ϕ)

$$\begin{aligned}
 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \delta(r - r_0)\delta(\theta - \theta_0)\delta(\phi - \phi_0) \\
 &= \frac{1}{r^2} \delta(r - r_0)\delta(\cos \theta - \cos \theta_0)\delta(\phi - \phi_0)
 \end{aligned} \tag{25.8}$$

Integralna reprezentacija pomoću kompleksne eksponencijalne funkcije

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} dk \quad (25.9)$$

Definicija step funkcije $\theta(x)$ (ili Hevisideove funkcije)

$$\theta(x) = \begin{cases} 1; & x > 0 \\ 0; & x < 0 \end{cases} \quad (25.10)$$

Veza step funkcije i delta funkcije

$$\delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx} \quad (25.11)$$

Laplace funkcije $1/r$

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (25.12)$$

26 Hermiteovi polinomi $H_n(x)$

Definicija

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left(\frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \right); \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (26.1)$$

Diferencijalna jednačina za $H_n(x)$

$$\frac{d^2 H_n(x)}{dx^2} - 2x \frac{dH_n(x)}{dx} + 2nH_n(x) = 0 \quad (26.2)$$

Relacija ortogonalnosti

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_m(x) H_n(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn} \quad (26.3)$$

Relacija potpunosti

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} e^{-(x^2+x'^2)/2} H_n(x) H_n(x') = \delta(x - x') \quad (26.4)$$

Razvoj funkcije u red po skupu $\left\{ e^{-x^2/2} H_n(x); n = 0, 1, 2, \dots \right\}$

Skup $\left\{ e^{-x^2/2} H_n(x); n = 0, 1, 2, \dots \right\}$ je potpun i ortogonalan na intervalu $(-\infty, \infty)$ pa funkciju $g(x)$ možemo razviti u red

$$g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-x^2/2} H_n(x)$$

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} H_n(x) g(x) dx \quad (26.5)$$

Važnije rekursijske relacije

$$\frac{dH_n(x)}{dx} = 2n H_{n-1}(x)$$

$$\left(2x - \frac{d}{dz} \right) H_n(x) = H_{n+1}(x)$$

$$H_{n+1}(x) = 2x H_n(x) - 2n H_{n-1}(x) \quad (26.6)$$

Nekoliko prvih Hermiteovih polinoma

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 \quad (26.7)$$

27 Legendreovi polinomi $P_l(x)$

Rodriguesova formula za Legendreove polinome: definicija

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (27.1)$$

Relacija ortogonalnosti za $P_l(x)$

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (27.2)$$

Relacija potpunosti

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(x) P_l(x') = \delta(x - x') \quad (27.3)$$

Razvoj funkcije u red po skupu $\{P_l(x); l = 0, 1, 2, \dots\}$

Skup $\{P_l(x); l = 0, 1, 2, \dots\}$ je potpun i ortogonalan na intervalu $(-1, 1)$ pa funkciju $g(x)$ možemo razviti u red

$$g(x) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(x)$$
$$A_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 P_l(x) g(x) dx \quad (27.4)$$

Nekoliko prvih Legendreovih polinoma

$$P_0(x) = 1$$
$$P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$
$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$
$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \quad (27.5)$$

28 Pridružene Legendreove funkcije $P_l^m(x)$

Definicija

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \text{ za } -1 \leq x \leq 1 \quad (28.1)$$

gdje je $m \geq 0$, a $P_l(x)$ su Legendreovi polinomi.

Pridružene Legendreove funkcije posebnog indeksa

$$P_l^0(x) = P_l(x)$$
$$P_l^m(x) = 0 \text{ za } m > l \quad (28.2)$$

Diferencijalna jednadžba za pridružene Legendreove funkcije

$$\left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \right] P_l^m(x) = 0 \quad (28.3)$$

Relacija ortogonalnosti za $P_l^m(x)$

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (28.4)$$

Razvoj funkcije u red po skupu $\{P_l^m(x); l = 0, 1, 2, \dots; m = \text{fiksni}\}$

Skup $\{P_l^m(x); l = 0, 1, 2, \dots; m = \text{fiksni}\}$ je potpun i ortogonalan na intervalu $(-1, 1)$ pa funkciju $g(x)$ možemo razviti u red

$$g(x) = \sum_{l=m}^{\infty} A_l P_l^m(x)$$

$$A_l = \frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_{-1}^1 P_l^m(x) g(x) dx \quad (28.5)$$

Nekoliko prvih pridruženih Legendreovih funkcija

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2}$$

$$P_2^1(x) = 3x\sqrt{1-x^2} \quad P_2^2(x) = 3(1-x^2)$$

$$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2-1)\sqrt{1-x^2} \quad P_3^2(x) = 15x(1-x^2) \quad P_3^3(x) = 15\sqrt{(1-x^2)^3} \quad (28.6)$$

29 Sferni harmonici (kugline funkcije) $Y_l^m(\theta, \phi)$

Definicija

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad m \geq 0$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^* \quad (29.1)$$

Diferencijalna jednačina za $Y_l^m(\theta, \phi)$

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + l(l+1) \right] Y_l^m(\theta, \phi) = 0 \quad (29.2)$$

Parnost

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (29.3)$$

Relacija ortonormiranosti

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta [Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi)]^* Y_l^m(\theta, \phi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (29.4)$$

Relacija potpunosti

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta, \phi) [Y_l^m(\theta', \phi')]^* = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi') = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad (29.5)$$

Važnije rekurijske relacije

$$\begin{aligned}
 e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - m \cot \theta \right) Y_l^m(\theta, \phi) &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_l^{m+1}(\theta, \phi) \\
 e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - m \cot \theta \right) Y_l^m(\theta, \phi) &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_l^{m-1}(\theta, \phi) \\
 Y_l^m(\theta, \phi) \cos \theta &= \sqrt{\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1}^m(\theta, \phi)
 \end{aligned} \quad (29.6)$$

Nekoliko prvih sfernih harmonika

$$\begin{aligned}
 Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \\
 Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \quad Y_2^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \\
 Y_3^0 &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad Y_3^1 = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{i\phi} \quad Y_3^2 = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{2i\phi} \\
 Y_3^3 &= \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\phi}
 \end{aligned} \quad (29.7)$$

Adicijski teorem za sferne harmonike

$$P_l(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \quad (29.8)$$

gdje je α kut između smjerova (θ_1, ϕ_1) i (θ_2, ϕ_2) .

30 Laguerreovi polinomi $L_q(x)$

Rodriguesova formula za Laguerreove polinome: definicija

$$L_q(x) \equiv e^x \frac{d^q}{dx^q} (x^q e^{-x}) \quad (30.1)$$

Diferencijalna jednadžba

$$x \frac{d^2 L_q(x)}{dx^2} + (1-x) \frac{dL_q(x)}{dx} + qL_q(x) = 0, \quad q = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (30.2)$$

Nekoliko Laguerreovih polinoma

$$\begin{aligned}L_0 &= 1 \\L_1 &= 1 - x \\L_2 &= x^2 - 4x + 2 \\L_3 &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6\end{aligned}\tag{30.3}$$

31 Pridruženi Laguerreovi polinomi $L_q^r(x)$

Definicija

Pridruženi Laguerreovi polinomi $L_q^r(x)$ definiraju se pomoću Laguerreovih polinoma $L_q(x)$

$$L_q^r(x) \equiv \frac{d^r}{dx^r} L_q(x)\tag{31.1}$$

gdje su q i r nenegativni cijeli brojevi. Stupanj pridružena Laguerreova polinoma je $q - r$.

U udžbenicima su često Laguerreovi polinomi definirani relacijom

$$L_{q-r}^r(x) \equiv (-1)^r \frac{d^r}{dx^r} L_q(x)\tag{31.2}$$

Diferencijalna jednačina

$$x \frac{d^2 L_q^r(x)}{dx^2} + (r + 1 - x) \frac{d L_q^r(x)}{dx} + (q - r) L_q^r(x) = 0\tag{31.3}$$

Pridruženi Laguerreovi polinomi s posebnim indeksom

$$\begin{aligned}L_q^0(x) &= L_q(x) \\L_q^r(x) &= 0, \quad r > q\end{aligned}\tag{31.4}$$

Nekoliko prvih pridruženih Laguerreovih polinoma

$$\begin{aligned}L_1^1 &= -1 \\L_2^1 &= 2x - 4 \quad L_2^2 = 2 \\L_3^1 &= -3x^2 + 18x - 18 \quad L_3^2 = -6x + 18 \quad L_3^3 = -6\end{aligned}\tag{31.5}$$

Relacija ortogonalnosti

$$\int_0^\infty x^r e^{-x} L_q^r(x) L_{q'}^r(x) dx = \frac{(q!)^3}{(q-r)!} \delta_{qq'}\tag{31.6}$$

32 Sferne Besselove funkcije $j_l(x)$, $n_l(x)$, $h_l^{(1)}(x)$, $h_l^{(2)}(x)$

Oznake

$j_l(x)$ - sferna Besselova funkcija prve vrste

$n_l(x)$ - sferna Besselova funkcija druge vrste (sferna Neumannova funkcija)

$h_l^{(1)}(x)$ - sferna Hankelova funkcija prve vrste

$h_l^{(2)}(x)$ - sferna Hankelova funkcija druge vrste

Definicije

$$\begin{aligned}
 j_l(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \\
 n_l(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{l+1/2}(x) = (-1)^{l+1} j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{-l-1/2}(x) \\
 h_l^{(1)}(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+1/2}^{(1)}(\rho) = j_l(x) + in_l(x) \\
 h_l^{(2)}(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+1/2}^{(2)}(\rho) = j_l(x) - in_l(x)
 \end{aligned} \tag{32.1}$$

Diferencijalna jednadžba

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} + 1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f_l = 0 \tag{32.2}$$

gdje je f_l jedna od sfernih Besselovih funkcija.

Važnije rekurzijske relacije

$$\begin{aligned}
 \frac{2l+1}{x} f_l(x) &= f_{l-1}(x) + f_{l+1}(x) \\
 (2l+1) \frac{df_l(x)}{dx} &= l f_{l-1}(x) - (l+1) f_{l+1}(x) \\
 \frac{d}{dx} [x f_l(x)] &= x f_{l-1}(x) - l f_l(x)
 \end{aligned} \tag{32.3}$$

Nekoliko prvih sfernih Besselovih funkcija

$$\begin{aligned}
 j_0(x) &= \frac{\sin x}{x} & j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \\
 j_2(x) &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin x - \frac{3 \cos x}{x^2} & j_3(x) &= \left(\frac{15}{x^4} - \frac{6}{x^2} \right) \sin x - \left(\frac{15}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \cos x \\
 n_0(x) &= -\frac{\cos x}{x} & n_1(x) &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x} \\
 n_2(x) &= -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \cos x - \frac{3 \sin x}{x^2} & n_3(x) &= -\left(\frac{15}{x^4} - \frac{6}{x^2} \right) \cos x - \left(\frac{15}{x^3} - \frac{1}{x} \right) \sin x \\
 h_0^{(1)}(x) &= \frac{e^{ix}}{ix} & h_1^{(1)}(x) &= -\frac{e^{ix}}{x} \left(1 + \frac{i}{x} \right) \\
 h_2^{(1)}(x) &= \frac{i e^{ix}}{x} \left(1 + \frac{3i}{x} - \frac{3}{x^2} \right) & h_3^{(1)}(x) &= \frac{e^{ix}}{x} \left(1 + \frac{6i}{x} - \frac{15}{x^2} - \frac{15i}{x^3} \right)
 \end{aligned} \tag{32.4}$$

Relacije ortogonalnosti za $j_l(x)$

$$\begin{aligned}
 \int_0^a j_l \left(\alpha_{lp} \frac{\rho}{a} \right) j_l \left(\alpha_{lq} \frac{\rho}{a} \right) \rho^2 d\rho &= \frac{a^3}{2} [j_{l+1}(\alpha_{lp})]^2 \delta_{pq} \\
 \int_{-\infty}^{\infty} j_m(x) j_n(x) dx &= \frac{\pi}{2m+1} \delta_{mn}
 \end{aligned} \tag{32.5}$$

Ponašanje funkcija $j_l(x)$, $n_l(x)$ za $x \ll 1$

Za $x \ll 1$ funkcije $j_l(x)$, $n_l(x)$ poprimaju oblik

$$\begin{aligned}
 j_l(x) &\rightarrow \frac{x^l}{(2l+1)!!} \\
 n_l(x) &\rightarrow \frac{(2l+1)!!}{2l+1} \frac{1}{x^{l+1}}
 \end{aligned} \tag{32.6}$$

Ovdje je $(2l+1)!! = (2l+1)(2l-1)(2l-3) \cdots 1$

Asimptotsko ponašanje funkcija $j_l(x)$, $n_l(x)$

Za $x \gg l(l+1)/2$ funkcije $j_l(x)$, $n_l(x)$ smijemo aproksimirati sljedećim izrazima

$$\begin{aligned}
 j_l(x) &\rightarrow \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{\pi l}{2} \right) \\
 n_l(x) &\rightarrow -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{\pi l}{2} \right) \\
 h_l^{(1)}(x) &\rightarrow (-i) \frac{e^{i(x-l\pi/2)}}{x} \\
 h_l^{(2)}(x) &\rightarrow i \frac{e^{-i(x-l\pi/2)}}{x}
 \end{aligned} \tag{32.7}$$

Razvoj ravnog vala po Legendreovim polinomima i sfernim hamonicima

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (32.8a)$$

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) [Y_l^m(\theta_k, \phi_k)]^* Y_l^m(\theta_r, \phi_r) \quad (32.8b)$$

U formuli (32.8a) koordinatni sustav je postavljen tako da se pozitivna os z poklapa s vektorom \mathbf{k} . U formuli (32.8b) vektor \mathbf{k} ima smjer (θ_k, ϕ_k) , a vektor \mathbf{r} smjer (θ_r, ϕ_r) .

LITERATURA

Griffiths, D. J., *Introduction to Quantum Mechanics*, 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2018.

Sakurai, J. J., Napolitano, J. J., *Modern Quantum Mechanics*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, 2011.

Schiff, L. I., *Quantum Mechanics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1968.