

Mechanika kwantowa I

Piotr Magierski, Gabriel Wlazowski

11 marca 2012

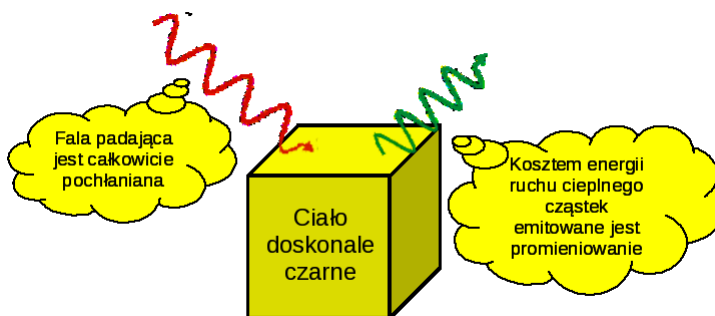
1 Narodziny teorii kwantów

Około roku 1900 fizyka doświadczalna zanotowała na swoim koncie odkrycie pewnej grupy zjawisk fizycznych, których tak zwana obecnie *fizyka klasyczna* nie była w stanie wyjaśnić. Te niezrozumiałe ówczesnie wyniki eksperymentalne doprowadziły do powstania nowych koncepcji, które stworzyły podstawy dla teorii nazwanej *teorią kwantów*. Wykład ten rozpoczniemy od przeglądu najważniejszych eksperymentów, w wyjaśnieniu których fizyka klasyczna zawiodła. Przedstawimy również koncepcje, których wprowadzenie okazało się konieczne aby wyjść z impasowej sytuacji.

1.1 Eksperymenty niewytłumaczalne przez fizykę klasyczną

1.1.1 Promieniowanie ciała doskonale czarnego

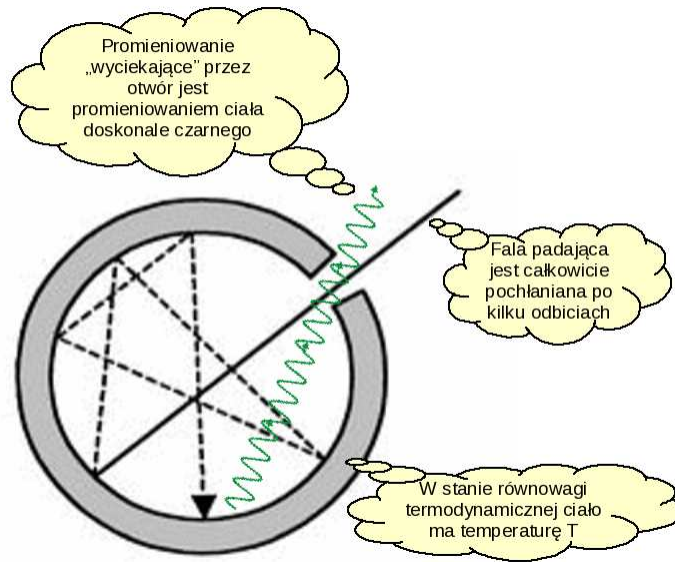
Ciałem doskonale czarnym nazywamy obiekt, który całkowicie pochłania podające na nie promieniowanie. Energia podającej fali elektromagnetycznej przekształcana jest na energię kinetyczną ruchu cząstek ciała co objawia się zmianą temperatury ciała. Ponieważ źródłem promieniowania elektromagnetycznego są ładunki elektryczne, które poruszają się z przyspieszeniem zatem chaotyczny (cieplny) ruch cząstek ciała skutkuje emisją promieniowania elektromagnetycznego przez ciało doskonale czarne. Promieniowanie to nazywamy *promieniowaniem ciała doskonale czarnego*.



Rysunek 1: Ciało doskonale czarne

W celu dokładniejszego zbadania widma promieniowania ciała doskonale czarnego zbudujemy jego model. Wyobraźmy sobie ciało z wnęką, która charakteryzuje się dużą zdolnością absorpcyjną, rys. 2. Promieniowanie, które wpada do wnęki przez mały otwór po kilku kolejnych obiciach zostaje praktycznie w całości pochłonięte. Zatem powierzchnię wlotu można traktować jako ciało doskonale czarne. Zauważmy, że ścianki wnęki również emitują promieniowanie.

A więc promieniowanie, które “wycieka” z wnętrza przez otwór jest promieniowaniem ciała doskonale czarnego.



Rysunek 2: Model ciała doskonale czarnego

Zadajmy teraz pytanie: jakie jest widmo promieniowania ciała doskonale czarnego? Aby odpowiedzieć na to pytanie wykonajmy następujące rozumowanie oparte na fizyce klasycznej:

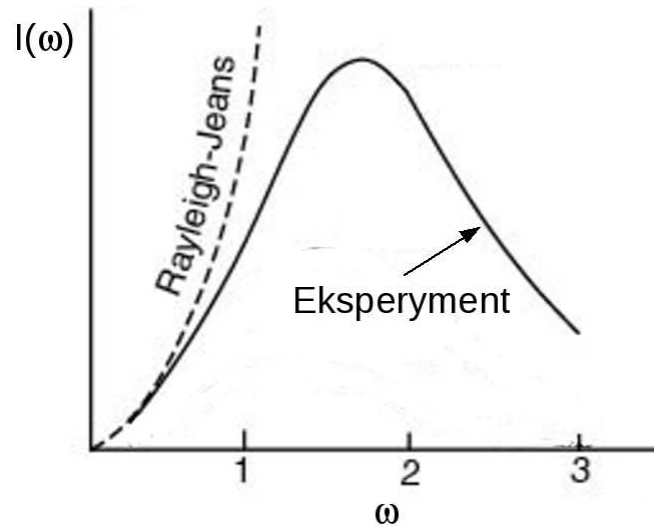
1. Wewnątrz wnętrza ustala się równowaga termodynamiczna, tj. szybkość emisji promieniowania ze ścianek równa jest szybkości absorpcji promieniowania przez ścianki.
2. Liczba modów pola elektromagnetycznego przypadającego na zakres częstości $(\omega, \omega + d\omega)$ wynosi $N(\omega)d\omega$, gdzie $N(\omega) \sim \omega^2$.
3. Z zasady ekwipartycji energii wiemy, że na każdy mod przypada średnia energia równa:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{+\infty} E e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^{+\infty} e^{-E/k_B T} dE} = k_B T. \quad (1)$$

4. Zatem natężenie promieniowania przypadające na częstość ω będzie proporcjonalne do $I(\omega) \sim TN(\omega) \sim T\omega^2$.

Rozumowanie to po raz pierwszy przeprowadzili Rayleigh i Jeans, dlatego uzyskane przez nich wyniki noszą nazwę *teorii Rayleigha-Jeansa*.

Zauważmy, że otrzymany wynik prowadzi do wniosku, że $I(\omega) \rightarrow +\infty$ dla $\omega \rightarrow +\infty$ co sugeruje, że energia wypromieniowywana przez ciało doskonale czarne jest nieskończona. Ten niefizyczny wynik nazwano *katastrofą w nadfiolecie*. Porównanie przewidywań fizyki klasycznej z wynikami eksperymentalnymi przedstawia rys. 3.

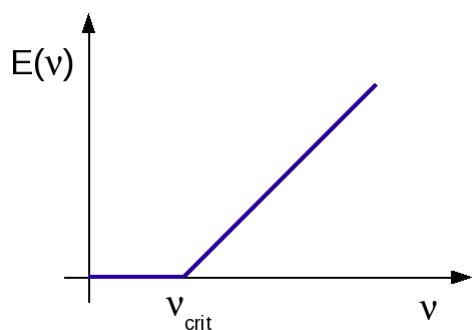


Rysunek 3: Porównanie przewidywań teorii Rayleigha-Jeansa (fizyka klasyczna) z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie.

1.1.2 Efekt fotoelektryczny

Efekt fotoelektryczny polega na emisji elektronów z powierzchni materiału w wyniku oświetlenia go falą elektromagnetyczną o częstotliwości ν , która jest większa niż pewna graniczna wartość ν_{crit} . Zależność energii wybitych elektronów w funkcji częstotliwości padającej fali elektromagnetycznej przedstawia rys. 4. Wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego na gruncie fizyki klasycznej jest następujące:

1. Padająca fala elektromagnetyczna wywołuje w materiale drgania wymuszone elektronów.
2. Wskutek rezonansu amplituda tych drgań staje się tak duża, że elektron może wylecieć z materiału.
3. Ponieważ natężenie pola elektromagnetycznego określa energię przekazaną elektronowi zatem energia wybijanych elektronów powinna rosnać wraz ze



Rysunek 4: Zależność energii kinetycznej wybitych elektronów w funkcji częstotliwości fali elektromagnetycznej dla zjawiska fotoelektrycznego

wzrostem natężenia światła.

4. Ponieważ energia fali elektromagnetycznej zależy tylko od jej natężenia zjawisko fotoelektryczne powinno występować niezależnie od częstotliwości światła, pod warunkiem, że jego natężenie jest wystarczająco duże.

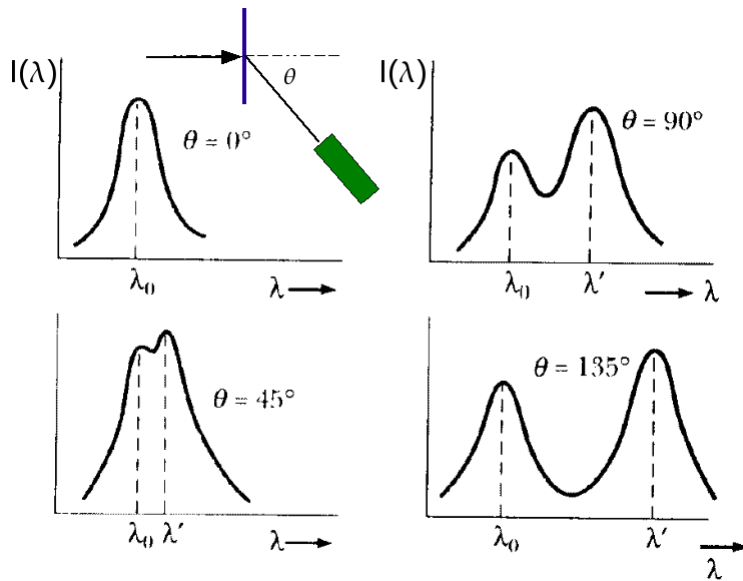
Zauważmy, że wnioski 3 i 4 są w sprzeczności z wynikami otrzymanymi eksperymentalnie, gdyż:

1. obserwuje się istnienie granicznej częstotliwości światła poniżej której efekt fotoelektryczny nie występuje (niezależnie od natężenia światła),
2. energia wybijanych elektronów jest jedynie funkcją częstotliwości (liniową) i nie zależy od natężenia światła.

1.1.3 Efekt Comptona

Efekt Comptona polega na tym, że gdy wiązka promieni X o ustalonej długości fali λ_0 rozprasza się na cienkiej foli metalowej to w promieniowaniu rozproszonym pojawia się promieniowanie o długości fali większej niż długość fali padającej. Wyniki doświadczenia Comptona dla wybranych kątów obserwacji θ przedstawia rys. 5.

Efektu Comptona nie da się wyjaśnić na gruncie fizyki klasycznej. Zgodnie z tą teorią mechanizm rozpraszania polega na wywołaniu przez padającą falę elektromagnetyczną drgań elektronów w foli metalowej. Drgające elektrony emitują własne fale elektromagnetyczne o częstotliwości równej częstotliwości ich drgań, która jest dokładnie równa częstotliwości fali padającej. Zatem w widmie fal rozproszonych nie powinny być obserwowane inne długości fal λ niż długość fali padającej λ_0 . Wniosek ten jest w sprzeczności z wynikami doświadczalnymi.



Rysunek 5: Widmo fali rozproszonej o pierwotnej długości λ_0 dla czterech wybranych kątów obserwacji θ .

1.2 Hipoteza Plancka (1900)

W roku 1900 Max Planck zauważył, że możliwe jest poprawne odtworzenie widma promieniowania ciała doskonale czarnego jeśli założymy że, światło o długości fali λ (czyli częstotliwości $\nu = c/\lambda$) może być emitowane lub pochłaniane jedynie w porcjach (kwantach) o energii $E = h\nu$, gdzie $h \cong 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Zobaczmy w jaki sposób założenie Plancka modyfikuje teorię Rayleigha-Jeansa. Jeśli światło może być emitowane tylko w porcjach to wypromieniowana energia przez ściankę musi być wielokrotnością kwantu, tzn. $E = nh\nu$. Zatem średnia energia przypadająca na każdy mod drgań jest równa:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (2)$$

Natężenia promieniowania przypadające na częstotność $\omega = 2\pi\nu$ będzie proporcjonalne do:

$$I(\omega) \sim \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (3)$$

gdzie $\hbar = h/2\pi$. Otrzymana zależność jest zgodna z wynikami doświadczalnymi.

Hipoteza Plancka posłużyła Einsteinowi jako punkt wyjścia do wyjaśnienia zjawiska fotoelektrycznego. Einstein poszedł krok dalej i założył, że falę elektro-

magnetyczną można uważać za strumień zlokalizowanych w przestrzeni kwantów, które nazwał fotonami (dualizm korpuskularno-falowy). Proces pochłaniania promieniowania przez materię polega na całkowitym absorbowaniu jednego fotonu przez jeden elektron materiału. Bilans energetyczny takiego procesu jest następujący:

$$h\nu = \varphi + E_k, \quad (4)$$

gdzie φ jest minimalną energią potrzebną elektronowi na pokonanie sił wiążących go w materiale (praca wyjścia), E_k jest energią kinetyczną wybitego elektronu. Oczywiście jest, że jeśli $h\nu < \varphi$ to elektron nie może zostać wybity z materiału co oznacza, że istnieje minimalna częstotliwość fali dla której efekt fotoelektryczny może zajść: $h\nu_{crit} = \varphi$. Widoczna jest również liniowa zależność pomiędzy częstotliwością padającej fali a energią wybitego elektronu.

Wreszcie hipoteza Plancka została wykorzystana przez Comptona do wyjaśnienia rozpraszania promieni X na cienkiej folii metalowej. Jeśli wykorzystamy wzór Einsteina dla cząstki relatywistycznej:

$$E = \sqrt{(m_0c^2)^2 + (pc)^2}, \quad (5)$$

to przy założeniu, że kwanty światła są bezmasowe, $m_0 = 0$, otrzymamy $pc = h\nu$ lub $p = h\nu/c$. Oznacza to, że każdy foton niesie pęd i energię. Jeśli założymy, że rozpraszanie promieni X polega na elastycznym rozpraszaniu fotonów na nieruchomych elektronach (rys. 6) to z zasady zachowania pędu i energii:

$$\begin{cases} \mathbf{p} &= \mathbf{p}_e + \mathbf{p}', \\ E + m_e c^2 &= E_e + E', \end{cases} \quad (6)$$

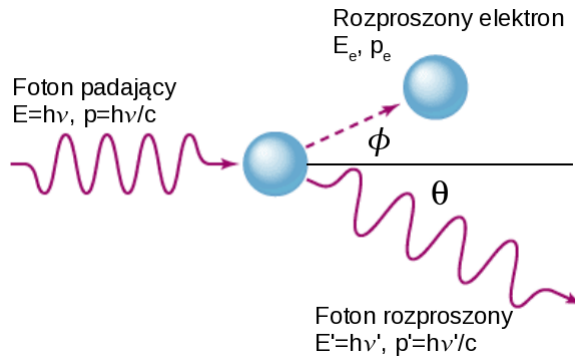
gdzie m_e jest masą elektronu oraz $E_e = \sqrt{(m_e c^2)^2 + (p_e c)^2}$, można wyznaczyć zależność $E' = E'(\theta)$ z zatem zależność $\lambda' = \lambda'(\theta)$. Końcowy wynik ma postać:

$$\lambda'(\theta) - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta), \quad (7)$$

gdzie λ_0 długością fali padającej. Otrzymany wynik jest zgodny z danymi doświadczalnymi.

1.3 Model Bohra budowy atomu (1913)

W roku 1911 Ernest Rutherford zaproponował swój model budowy atomu w którym założył, że atom składa się z dodatnio naładowanego jądra o małych rozmiarach, wokół którego krążą elektrony. W jądrze skupiony jest cały ładunek dodatni i praktycznie cała jego masa. Założenie takie okazało się konieczne w celu poprawnego wyjaśnienia rozpraszania cząstek α na cienkiej folii metalowej. Jednocześnie w tym samym czasie wiadomo było z eksperymentów, że:



Rysunek 6: Schematyczne przedstawienie zderzenie fotonu z elektronem w zjawisku Comptona.

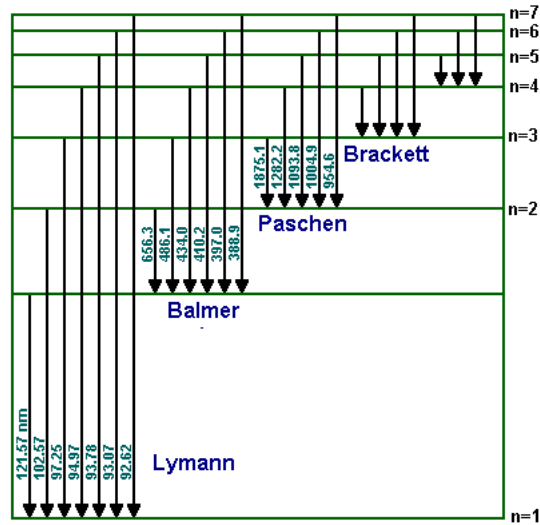
- atomy emitują światło o określonych długościach fal (linie spektralne),
- układ linii spektralnych jest charakterystyczny dla danego pierwiastka,
- linie spektralne można pogrupować w serie spełniające proste zależności, np. seria Balmera dla atomu wodoru: $\lambda = B \frac{m^2}{m^2 - 4}$, $m = 3, 4, \dots$, $B = 364.56\text{nm}$ - stała Balmera,
- dla linii spektralnych spełniona jest zasada kombinacji Ritza, która mówi, że nowa linia spektralna (czyli długość fali λ emitowanego przez atom światła) jest sumą lub różnicą dwóch innych linii spektralnych.

Zebrany materiał doświadczalny jest niezgodny z fizyką klasyczną. Sprzeczność polega na tym, że zgodnie z modelem atomu Rutherforda:

1. atom powinien być niestabilny: krążące wokół jądra elektrony jako cząstki naładowane poruszające się z przyspieszeniem powinny emitować fale elektromagnetyczne tracąc energię i spadając na jądro,
2. atom powinien emitować fale elektromagnetyczne, ale o ciągłym widmie.

Próba wyjścia z tej sytuacji była propozycja modelu atomu przez Bohra w roku 1913 według którego:

1. Elektrony w atomie poruszają się po orbitach stacjonarnych i w czasie tego ruchu nie emitują światła.
2. Dozwolone są tylko takie orbity dla których orbitalny moment pędu elektronu jest równy całkowitej wielokrotności stałej Plancka podzielonej przez



Rysunek 7: Linie spektralne w atomie wodoru.

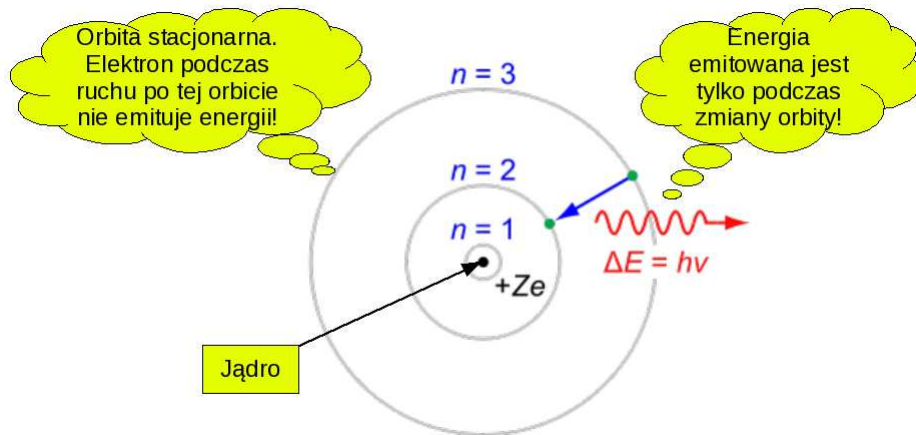
2π , tzn. $L_n = m_e v_n r_n = n \frac{h}{2\pi}$, $n = 1, 2, \dots$, oraz v_n jest prędkością elektronu na n -tej orbicie o promieniu r_n .

- Fala elektromagnetyczna jest emitowana tylko podczas zmiany orbity stacjonarnej. Wtedy $h\nu = E_n - E_m$, gdzie $E_n = E_n^{(\text{kin})} + E_n^{(\text{pot})}$ jest całkowitą energią (kinetyczną i potencjalną) elektronu na n -tej orbicie stacjonarnej, $h\nu$ jest energią emitowanego kwantu światła.

Postulat 1 zapewnia stabilność atomu natomiast postulaty 2 i 3 zapewniają, że atom emituje światło jedynie o określonych długościach fal. Model atomu Bohra poprawnie odtwarza sekwencję linii spektralnych (jakościowo i ilościowo) dla atomu wodoru.

1.4 Reguły kwantyzacji Bohra-Sommerfelda (1916)

W modelu Bohra kluczem do sukcesu było założenie, że orbitalny moment pędu krążącego elektronu jest skwantowany, tzn. może przyjmować tylko pewne dyskretne wartości. W roku 1916 pojawiło się uogólnienie postulatu Bohra, które otworzyło drogę do zadowalającego opisu szerszej klasy układów niż tylko atom wodoru. Uogólnienie polega na założeniu, że ruch układu odbywa się zgodnie z prawami mechaniki klasycznej przy czym, nie wszystkie trajektorie w przestrzeni fazowej są dozwolone. Reguły wyboru, które określają które z trajektorii są dozwolone nazywamy regułami kwantyzacji Bohra-Sommerfelda.



Rysunek 8: Model atomu według Bohra.

Rozważmy układ dla którego $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ jest funkcją Hamiltona. Układ posiada N stopni swobody. Jeżeli układ jest całkowalny, tzn. istnieje N całek ruchu F_1, F_2, \dots, F_N takich, że $\{F_i, H\} = \{F_i, F_j\} = 0$ to wtedy przestrzeń fazowa posiada topologię torusa. Wygodnie jest wtedy wprowadzić uogólnione zmienne kąt φ_i - działanie $J_i = \oint p_i dq_i$, $i = 1, 2, \dots, N$ gdzie całka obliczana jest dla zamkniętej trajektorii w przestrzeni fazowej. J_i są również całkami ruchu, tzn. $\frac{dJ_i}{dt} = 0$. Reguła kwantyzacji Bohra-Sommerfelda mówi, że J_i może przyjmować tylko dyskretne wartości równe wielokrotności h , tj.: $J_i = n_i h$ gdzie n_i - liczba całkowita.

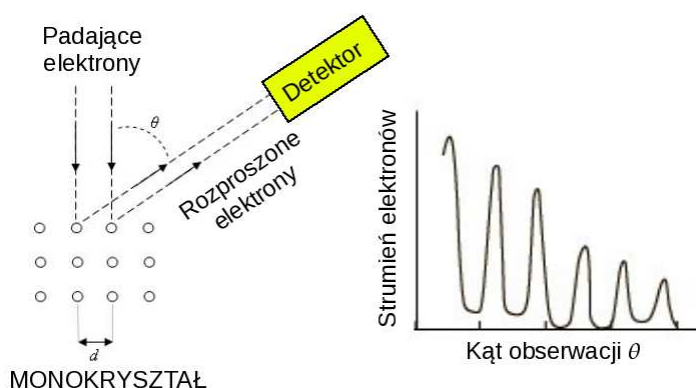
Reguła ta z dużym powodzeniem stosowana była do badania widm cząstek dwuatomowych i szeregu innych problemów takich jak np. oscylator harmoniczny.

1.5 Hipoteza de Broglie'a (1924)

Odkrycie, że światło które uważano za falę posiada dwoistą naturę korpuskularno-falową doprowadziło de Broglie'a do wysunięcia bardzo śmiałej a zarazem prostej hipotezy według której również obiekty uważane za cząstki (np. elektron) powinny posiadać dwoistą naturę. Podobnie jak dla fotonów de Broglie założył, że z każdą cząstką, która posiada pęd p związana jest fala o długości $\lambda = h/p$ i częstotliwości $\nu = E/h$. Fale te nazwał *falami materii*.

Postawmy teraz pytanie, kiedy falowa natura cząstek może się ujawnić? Wiadomym jest, że zjawiska falowe (np. dyfrakcja) ujawniają się wtedy gdy długość fali jest rzędu rozmiaru szczeliny przez którą przechodzi fala (cząstka). Rozważmy elektron o energii kinetycznej równej 100 eV. Wtedy odpowiadająca mu

długość fali wynosi: $\lambda = h/p = h/\sqrt{2m_e E_k} \approx 0.12 \text{ nm}$. Długość ta jest rzędu odległości pomiędzy atomami w kryształach. Zatem spodziewamy się ujawnienia falowej natury elektronu podczas rozpraszania elektronów na powierzchni monokryształu, który pełni rolę naturalnej siatki dyfrakcyjnej. Eksperyment taki został przeprowadzony przez C.J. Davisona i L.H. Germera w roku 1927, rys. 9. W wyniku eksperymentu stwierdzono, że odbite elektrony są najsilniej rozpra-



Rysunek 9: Schemat doświadczenia Davissona-Germera

szane pod kątami θ spełniającymi warunek, który jest taki sam jak dla zjawiska dyfrakcji:

$$d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (8)$$

gdzie $\lambda = h/p$, co jest zgodne z hipotezą de Broglie'a.

2 Równanie Schrödingera

2.1 Równanie Schrödingera dla cząstki poruszającej się w zewnętrznym potencjale

Od czasu eksperymentalnego potwierdzenia hipotezy de Broglie'a wiemy, że cząstki możemy traktować również jako fale. Dodatkowo wiemy, że z cząstką swobodną o pędzie \mathbf{p} i energii $E = \frac{p^2}{2m} + V_0$ ($V_0 = \text{const}$) stworzyszona jest fala materii o częstości ($\hbar = h/2\pi$):

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{E}{\hbar}, \quad (9)$$

i długości fali:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (10)$$

czyli o wektorze falowym równym

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}. \quad (11)$$

Postawmy pytanie: jakie równanie powinna spełniać fala materii? Oznaczmy falę dla której konstruujemy równanie przez $\psi(\mathbf{r}, t)$. Na podstawie dotychczasowych rozważań żądamy aby rozwiązania poszukiwanego równania dla cząstki swobodnej:

1. były falami o częstości $\omega = E/\hbar$ i wektorze falowym $k = p/\hbar$, gdzie $E = \frac{p^2}{2m} + V_0$, $V_0 = \text{const}$,
2. spełniały zasadę superpozycji, tj. jeśli $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ i $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ są rozwiązaniami to również $\psi(\mathbf{r}, t) = a_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2\psi_2(\mathbf{r}, t)$ jest rozwiązaniem.

Warunek 1 jest bezpośrednią konsekwencją hipotezy de Broglie'a natomiast warunek 2 jest konieczny dla uzyskania efektów interferencyjnych. Przypuśćmy, że dla cząstki swobodnej fala ma formę zwykłej fali płaskiej:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (12)$$

gdzie A jest pewną stałą. Najprostsze równanie, które spełnia zadane warunki ma postać:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - V_0\right)\psi(\mathbf{r}, t), \quad (13)$$

gdzie $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Łatwo można sprawdzić, że fala płaska (12) spełnia to równanie. Uogólniając równanie (13) na przypadek potencjału zależnego od położenia i czasu $V = V(\mathbf{r}, t)$ otrzymujemy słynne równanie Schrödingera (1926):

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (14)$$

Opisuje ono ewolucję fali $\psi(\mathbf{r}, t)$ “stowarzyszonej” z cząstką o masie m poruszającą się w zewnętrznym potencjale $V(\mathbf{r}, t)$. Funkcję $\psi(\mathbf{r}, t)$ nazywamy *funkcją falową*. Wielkość:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t), \quad (15)$$

będziemy nazywali *Hamiltonianem*. Hamiltonian jest operatorem działającym w przestrzeni funkcji falowych $\psi(\mathbf{r}, t)$, tzn. $\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = \psi'(\mathbf{r}, t)$.

Wykorzystując pojęcie Hamiltonianu możemy równanie Schrödingera zapisać w ostatecznej formie operatorowej jako:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (16)$$

Uwagi:

- Równania Schrödingera nie można wyprowadzić w sposób ścisły. Należy je zapostulować a o jego prawdziwość świadczy jedynie zgodność przewidywań z wynikami doświadczalnymi.
- Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym cząstkowym co oznacza, że do jego rozwiązania wymagany jest warunek początkowy czyli znajomość funkcji falowej w pewnej chwili czasu $\psi(\mathbf{r}, t_0)$.
- Otrzymane równanie Schrödingera poprawnie opisuje tylko cząstki nierelatywistyczne, co jest konsekwencją założonej relacji pomiędzy energią a pędem, tj.: $E = \frac{p^2}{2m}$.

2.2 Interpretacja funkcji falowej

Rozwiązaniami równania Schrödingera są w ogólności funkcje zespolone, tzn. $\psi(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{C}$. Zatem funkcja falowa nie może mieć bezpośredniego sensu fizycznego gdyż wiemy, że wielkości fizyczne są reprezentowane przez liczby rzeczywiste. Chociaż funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}, t)$ jest obiektem czysto matematycznym to mówimy, że określa ona *stan* cząstki w chwili t . Oznacza to, że niesie pełną informację dynamiczną o cząstce.

Sens fizyczny mają tylko te wielkości “wyciągnięte” z funkcji falowej, które są liczbami rzeczywistymi. Szczegółowo sposób wyciągania wielkości fizycznych z funkcji falowej zostanie podany w dalszej części wykładu. W chwili obecnej powiemy tylko, że kwadrat modułu funkcji falowej pomnożony przez objętość obszaru daje prawdopodobieństwo P_V znalezienia cząstki w tym obszarze, tzn.:

$$P_V = \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 \mathbf{r}. \quad (17)$$

Należy pamiętać, że dla funkcji zespolonych kwadrat modułu oznacza $|\psi|^2 = \psi^* \psi$. Jeżeli V rozciąga się na całą przestrzeń to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe jedności. Otrzymuje w ten sposób warunek jaki musi spełniać każda funkcja falowa:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 \mathbf{r} = 1, \quad (18)$$

gdzie całka jest wykonana po całej przestrzeni. W skrócie mówimy, że funkcja falowa jest *unormowana* do jedności. Zauważmy, że funkcja falowa ψ jest określona z dokładnością do fazy, tzn. jeśli ψ jest unormowaną funkcją falowa oraz spełnia równanie Schrödingera, to również funkcja $\psi' = e^{i\alpha} \psi$ spełnia równanie Schrödingera oraz $|\psi'|^2 = |\psi|^2$.

2.3 Równanie ciągłości

Ponieważ wielkość $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ należy traktować jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie \mathbf{r} w chwili t to zadajmy pytanie: w jaki sposób ta gęstość ewoluuje w czasie. W tym celu rozważmy wielkość:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 \mathbf{r} &= \int_V \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) d^3 \mathbf{r} \\ &= -\frac{\hbar}{2mi} \int_V (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) d^3 \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (19)$$

W celu otrzymania drugiego równania należy wykorzystać równanie Schrödingera dane przez (14). Jeśli wykorzystamy prostą zależność operatorową:

$$\begin{aligned} \int_V (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) d^3 \mathbf{r} &= \int_V [\nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi) - \nabla \cdot (\psi \nabla \psi^*)] d^3 \mathbf{r} \\ &= \int_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \end{aligned} \quad (20)$$

gdzie ∂V oznacza powierzchnię ograniczającą objętość V , to otrzymamy:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 \mathbf{r} = - \int_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (21)$$

gdzie wielkość:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)), \quad (22)$$

nosi nazwę gęstości prądu prawdopodobieństwa. Otrzymane równanie (21) ma dokładnie taką samą strukturę jak równanie ciągłości znane z mechaniki płynów. Równanie to mówi, że zmiana w czasie prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danej objętości jest równa strumieniowi gęstości prądu prawdopodobieństwa przez powierzchnię ograniczającą tę objętość. Zatem jeśli strumień jest zero to w trakcie ewolucji funkcji falowej prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze V nie ulega zmianie:

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = \text{const}. \quad (23)$$

2.4 Separacja zmiennych w równaniu Schrödingera

Rozważmy szczególnie przypadek ruchu cząstki w zewnętrznym potencjale, który jest niezależny od czasu. Sytuacja taka jest bardzo często spotykana w praktycznych zastosowaniach. Wtedy Hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (24)$$

również nie zależy jawnie od czasu. Postulujemy, że rozwiązanie równania Schrödingera ma formę iloczynu funkcji zależnej tylko od czasu i funkcji zależnej tylko od położenia, tzn.: $\psi(\mathbf{r}, t) = \chi(t)\varphi(\mathbf{r})$. Podstawiając do równania Schrödingera (16) otrzymujemy:

$$i\hbar\varphi(\mathbf{r})\frac{\partial\chi(t)}{\partial t} = \chi(t)\hat{H}\varphi(\mathbf{r}). \quad (25)$$

Po podzieleniu obu stron przez $\chi\varphi$ dostajemy:

$$i\hbar\frac{1}{\chi(t)}\frac{\partial\chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})}\hat{H}\varphi(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Ponieważ lewa strona zależy tylko od t a prawa tylko od \mathbf{r} , zatem aby równanie było spełnione obie strony muszą być równe pewnej stałej, którą zwyczajowo oznaczamy przez E . Otrzymujemy układ dwóch równań:

$$i\hbar\frac{\partial\chi(t)}{\partial t} = E\chi(t), \quad (27)$$

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (28)$$

Pierwsze z równań można łatwo rozwiązać; Rozwiązanie ma postać:

$$\chi(t) = Ce^{-iEt/\hbar}, \quad (29)$$

gdzie C jest dowolną stałą. Ponieważ cała funkcja falowa musi być unormowana stałą C można wciągnąć do funkcji $\varphi(\mathbf{r})$ i zażądać aby:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = \int |\chi(t)|^2 |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = \int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1. \quad (30)$$

Równanie (28), którego jawna postać to:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (31)$$

nazywamy *równaniem własnym* dla operatora \hat{H} z funkcją własną φ i wartością własną E. Równanie to nazywane jest również *niezależnym od czasu równaniem Schrödingera*.

Podsumowując dotychczasowe rozważania, rozwiązanie równania Schrödingera dla potencjału niezależnego od czasu ma postać $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(\mathbf{r})$. Opisuje ono tzw. *stan stacjonarny* cząstki, ponieważ gęstość prawdopodobieństwa $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2$ nie zależy od czasu. Ogólne rozwiązanie równania Schrödingera jest superpozycją rozwiązań stacjonarnych:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(\mathbf{r}), \quad (32)$$

gdzie $\hat{H}\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\varphi_n(\mathbf{r})$. Indeks n numeruje funkcje własne i wartości własne Hamiltonianu (w ogólności jest ich nieskończenie wiele) a c_n są współczynnikami określającymi wkład n-tej funkcji własnej do funkcji falowej ψ .

Na sam koniec tej części zadajmy pytanie: jaki jest sens fizyczny wartości własnej E? Aby odpowiedzieć na to pytanie przypomnijmy sobie nasz postulat, że dla cząstki swobodnej fala materii ma formę (zobacz równanie (12)):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t}. \quad (33)$$

Widzimy więc, że postulat ten jest zgodny z naszym rozwiązaniem $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(\mathbf{r})$ jeśli $\omega = E/\hbar$. Otrzymujemy zatem wzór de Broglie'a (9). Oznacza to, że stała E musi mieć sens energii cząstki. Z tego powodu wartości własne Hamiltonianu E_n nazywamy jego *energiami własnymi*.

2.5 Warunki brzegowe i warunki ciągłości

Zapiszmy ponownie niezależne od czasu równanie Schrödingera:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (34)$$

Z matematycznego punktu widzenia jest ono liniowym równaniem różniczkowym cząstkowym rzędu drugiego. W celu znalezienia rozwiązań tego równania wymagane jest dostarczenie dodatkowych *warunków brzegowych*. Ponieważ procesy fizyczne zachodzą w sposób ciągły i gładki to rozsądnym jest zażądać aby funkcja falowa była ciągła, gładka i jednowartościowa.

Dokładna postać warunków brzegowych zależy od właściwości potencjału zewnętrznego $V(\mathbf{r})$. Rozważmy szczególne przypadki:

- Jeśli potencjał $V(\mathbf{r})$ jest ciągły w całej przestrzeni to do rozwiązania równania Schrödingera wystarczające jest jedynie określenie warunków brzegowych gdy $r \rightarrow \infty$. Wyróżniamy dwa szczególne przypadki:
 - Gdy szukamy *stanów związanych* cząstki, tzn. takich stanów, że prawdopodobieństwo znalezienia cząstki dla $r \rightarrow \infty$ wynosi 0, to ograniczamy się do przypadku $E < V(r \rightarrow \infty)$ i narzucamy warunek, że: $\varphi(r \rightarrow \infty) = 0$. Otrzymamy wtedy po rozwiązaniu równania Schrödingera zbiór E_n i $\varphi_n(\mathbf{r})$ przy czym φ_n są normowalne, tzn. $\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} < \infty$.
 - Jeśli w którymś kierunku $E > V(r \rightarrow \infty)$, wtedy żądamy aby asymptotyczna postać rozwiązania w tym kierunku miała formę $\varphi(r \rightarrow \infty) \rightarrow e^{\pm ik \cdot r}$. Takie rozwiązania opisują tzw. *stany rozproszeniowe* cząstki, tzn. istnieje skończone prawdopodobieństwo znalezienia cząstki dla $r \rightarrow \infty$. Otrzymane funkcje falowe są nienormowalne, czyli $\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = \infty$, ale można unormować ich kombinacje liniowe (tzw. paczka falowa).
- Jeśli potencjał $V(\mathbf{r})$ jest nieciągły w jakimś punkcie, np.:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} V_1, & \text{gdy } x < a \\ V_2, & \text{gdy } x > a \end{cases} \quad (35)$$

wtedy do warunków brzegowych wcześniej opisanych należy dodać warunek ciągłości i gładkości funkcji falowej w punkcie gdzie potencjał $V(\mathbf{r})$ doznaje skoku:

$$\begin{cases} \varphi(\mathbf{r})|_{x \rightarrow a^-} = \varphi(\mathbf{r})|_{x \rightarrow a^+}, & \text{(warunek ciągłości)} \\ \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial x}|_{x \rightarrow a^-} = \frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial x}|_{x \rightarrow a^+}. & \text{(warunek gładkości)} \end{cases} \quad (36)$$

3 Mechanika kwantowa i teoria operatorów

3.1 Operatory wielkości fizycznych

W mechanice kwantowej każdej obserwowalnej wielkości fizycznej (*obserwabli*) odpowiada liniowy operator hermitowski (samosprężony) \hat{O} .

Liniowość operatora oznacza, że:

$$\hat{O}(\alpha_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + \alpha_2\psi_2(\mathbf{r}, t)) = \alpha_1\hat{O}\psi_1(\mathbf{r}, t) + \alpha_2\hat{O}\psi_2(\mathbf{r}, t), \quad (37)$$

dla dowolnych $\psi_{1,2}(\mathbf{r}, t)$ oraz $\alpha_{1,2} \in \mathbb{C}$. Operator nazywamy hermitowskim, jeśli dla dowolnych dwóch funkcji całkownych z modułem do kwadratu i odpowiednio regularnych $\psi_{1,2}(\mathbf{r}, t)$ zachodzi:

$$\int \psi_1^*(\mathbf{r}, t)\hat{O}\psi_2(\mathbf{r}, t)d^3\mathbf{r} = \left[\int \psi_2^*(\mathbf{r}, t)\hat{O}\psi_1(\mathbf{r}, t)d^3\mathbf{r} \right]^* \stackrel{\text{ozn.}}{=} \langle \psi_1(t) | \hat{O} | \psi_2(t) \rangle. \quad (38)$$

Z algebry wiemy, że operator hermitowski posiada rzeczywiste wartości własne a wektory własne tworzą układ ortogonalny w sensie iloczynu skalarnego:

$$\langle \psi_i(t) | \psi_j(t) \rangle = \int \psi_i^*(t)\psi_j(t)d^3\mathbf{r}. \quad (39)$$

Tak wprowadzony iloczyn skalarny jest dobrze określony dla funkcji całkownych z kwadratem modułu i wprowadza w przestrzeni funkcji ψ_i strukturę przestrzeni Hilberta.

Rozważmy zagadnienie własne dla operatora \hat{O} :

$$\hat{O}\varphi(\mathbf{r}) = \lambda\varphi(\mathbf{r}). \quad (40)$$

Zbiór wartości własnych λ operatora \hat{O} (niekoniecznie hermitowskiego) nazywamy *widmem* operatora \hat{O} . Jeśli zbiór wartości własnych operatora \hat{O} tworzy zbiór skończony lub przeliczalny to widmo operatora nazywamy *dyskretnym*, tj. $\lambda \in \{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots\}$. Jeśli zbiór wartości własnych operatora \hat{O} tworzy zbiór nieprzeliczalny to widmo operatora nazywamy *ciągłym*, tj. $\lambda = \lambda(n)$, $n \in (a, b)$, $a, b \in \mathbb{R}$. W ogólności operator może posiadać część widma o charakterze dyskretnym a część o charakterze ciągłym. Jeśli operator \hat{O} posiada wartość własną, której odpowiada m liniowo niezależnych funkcji własnych:

$$\begin{aligned} \hat{O}\varphi_1(\mathbf{r}) &= \lambda\varphi_1(\mathbf{r}), \\ &\vdots \\ \hat{O}\varphi_m(\mathbf{r}) &= \lambda\varphi_m(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (41)$$

gdzie liniowa niezależność oznacza, że:

$$\forall \mathbf{r} : \alpha_1 \varphi_1(\mathbf{r}) + \dots + \alpha_m \varphi_m(\mathbf{r}) = 0 \Leftrightarrow \alpha_1 = \dots = \alpha_m = 0, \quad (42)$$

to mówimy, że wartość własna λ jest m -krotnie *zdegenerowana*.

Dlaczego spektrum operatora jest dla nas tak ważną wielkością? Otóż jeden z postulatów mechaniki kwantowej (wszystkie postulaty zostaną podane w dalszej części wykładu) mówi, że *w wyniku dokładnego pomiaru wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator \hat{O} możemy otrzymać tylko jedną z jego wartości własnych λ* . Wynika stąd, że wartości własne wszystkich operatorów reprezentujących mierzalne wielkości fizyczne muszą być liczbami rzeczywistymi. Z tego powodu od operatorów tych wymagamy aby były one operatorami hermitowskimi.

Wiemy już, że każdej wielkości fizycznej w mechanice kwantowej odpowiada jakiś operator. Nasuwa się zatem pytanie: w jaki sposób tworzyć operatory konkretnych wielkości fizycznych? Praktyczny sposób tworzenia operatorów wielkości fizycznych jest następujący:

1. Dla wybranej wielkości fizycznej znajdujemy w mechanice klasycznej odpowiadającą jej funkcję $O(\mathbf{r}, \mathbf{p})$.
2. Dokonujemy podstawienia: $\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}}, \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$, przy czym działanie $\hat{\mathbf{r}}$ jest rozumiane jako mnożenie przez \mathbf{r} .

Przykład:

Funkcja Hamiltona, która określa energię całkowitą układu:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (43)$$

przechodzi w:

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, -i\hbar\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{\mathbf{r}}). \quad (44)$$

Otrzymaliśmy zatem Hamiltonian. Stąd wyciągamy ważny wniosek, że w wyniku dokładnego pomiaru energii układu opisanego za pomocą potencjału $V(\mathbf{r})$ możemy otrzymać tylko jedną z wartości własnych Hamiltonianu.

Warto tutaj wprowadzić kilka kolejnych definicji, które będą przydatne w dalszej części wykładu.

- Operator \hat{O}^\dagger zdefiniowany przez relację:

$$\langle \psi_1 | \hat{O}^\dagger | \psi_2 \rangle \stackrel{\text{def.}}{=} \langle \psi_2 | \hat{O} | \psi_1 \rangle^*, \quad (45)$$

która zachodzi dla dowolnych funkcji $\psi_{1,2}$ z przestrzeni Hilberta, nazywamy operatorem *sprzężonym hermitowsko*. Mówimy też, że \hat{O}^\dagger jest sprzężeniem hermitowskim operatora \hat{O} .

- Operator nazywamy *hermitowskim* lub *samosprzężonym* gdy $\hat{O}^\dagger = \hat{O}$.
- Operator nazywamy *unitarnym* gdy zachodzi $\hat{O}^\dagger \hat{O} = \hat{O} \hat{O}^\dagger = \hat{1}$.

3.2 Wartość oczekiwana operatora

Niech $\psi(\mathbf{r}, t)$ będzie funkcją falową. Wielkość:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle \stackrel{\text{ozn.}}{=} \langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)} \quad (46)$$

nazywamy *wartością oczekiwaną* operatora \hat{O} na stanie opisywanym funkcją falową ψ w chwili t .

Sens fizyczny wartości oczekiwanej jest następujący. Załóżmy, że przygotowaliśmy cząstkę która jest w stanie opisywanym przez funkcję falową ψ . Wykonujemy pomiary wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator \hat{O} i zapisujemy wynik. Całą procedurę powtarzamy nieskończenie wiele razy. W wyniku każdego pojedynczego pomiaru otrzymujemy jedną z wartości własnych operatora \hat{O} . Wartość oczekiwana operatora $\langle \hat{O} \rangle_{\psi}$ mówi nam natomiast ile będzie wynosiła średnia z uzyskanych wyników, zobacz rys. 10. Oczywiście jest, że wartość oczekiwana nie musi się pokrywać z wartością własną operatora. Nasuwa się natychmiast kolejne pytanie. Ile wynosi rozrzut (odchylenie standardowe) otrzymanych wyników? Łatwo można zgadnąć, że odpowiedź dana jest przez wyrażenie:

$$\sigma(\hat{O}) = \sqrt{\langle (\hat{O} - \langle \hat{O} \rangle_{\psi})^2 \rangle_{\psi}} = \sqrt{\langle \hat{O}^2 \rangle_{\psi} - \langle \hat{O} \rangle_{\psi}^2}. \quad (47)$$

3.3 Przemienność i nieprzemienność operatorów

Dwa operatory liniowe \hat{A} i \hat{B} nazywamy *przemiennymi* jeśli dla dowolnej funkcji $\psi(\mathbf{r})$ z przestrzeni Hilberta zachodzi:

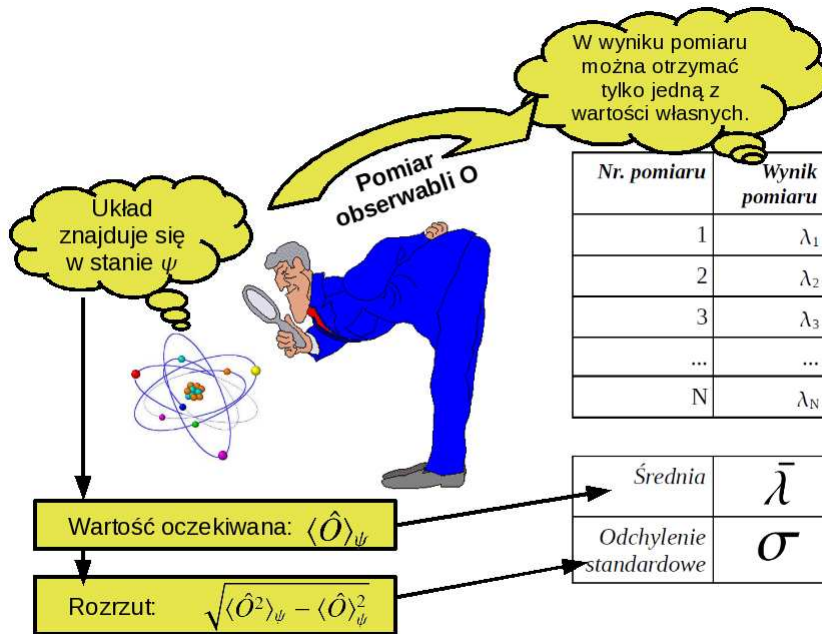
$$\hat{A} \hat{B} \psi(\mathbf{r}) = \hat{B} \hat{A} \psi(\mathbf{r}). \quad (48)$$

Wielkość:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{\text{def.}}{=} \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}, \quad (49)$$

nazywamy *komutatorem* operatorów \hat{A} i \hat{B} . Widać zatem, że operatory \hat{A} i \hat{B} są przemienne (komutują ze sobą) gdy: $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Jeśli $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ to operatory \hat{A} i \hat{B} są *nieprzemienne* (nie komutują ze sobą).

Udowodnimy teraz twierdzenie, które będzie często wykorzystywane w dalszej części wkładu.



Rysunek 10: Pomiar i wartość oczekiwana operatora.

Twierdzenie: Niech \hat{A} i \hat{B} będą operatorami hermitowskimi. Jeśli operatory \hat{A} i \hat{B} są przemienne to mają wspólne funkcje własne.

Dowód:

Niech $\hat{A}\varphi_n(\mathbf{r}) = a_n\varphi_n(\mathbf{r})$ oraz $\hat{B}\phi_m(\mathbf{r}) = b_m\phi_m(\mathbf{r})$. Załóżmy dodatkowo, że wartości własne operatora \hat{A} są niezdegenerowane. Rozważmy wyrażenie:

$$\hat{A}[\hat{B}\varphi_n(\mathbf{r})] = \hat{A}\hat{B}\varphi_n(\mathbf{r}) = \hat{B}\hat{A}\varphi_n(\mathbf{r}) = \hat{B}a_n\varphi_n(\mathbf{r}) = a_n[\hat{B}\varphi_n(\mathbf{r})], \quad (50)$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że operatory \hat{A} i \hat{B} są przemienne, tj. $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Zatem funkcja $\varphi'(\mathbf{r}) = \hat{B}\varphi_n(\mathbf{r})$ jest funkcją własną operatora \hat{A} której odpowiada wartość własna a_n . Ponieważ a_n jest niezdegenerowane, to funkcja własna odpowiadająca tej wartości własnej jest jednoznacznie wyznaczona (z dokładnością do stałej), czyli $\varphi'(\mathbf{r}) = c\varphi_n(\mathbf{r})$. Stąd otrzymujemy, że $\hat{B}\varphi_n(\mathbf{r}) = c\varphi_n(\mathbf{r})$. A więc $\varphi_n(\mathbf{r})$ jest funkcją własną operatora \hat{B} , gdzie stała c musi być jedną z jego wartości własnych b_m . Twierdzenie jest również prawdziwe w przypadku, gdy wartości własne operatora \hat{A} są zdegenerowane.

4 Pomiar w mechanice kwantowej

4.1 Wpływ pomiaru na stan cząstki

Załóżmy, że mamy cząstkę w stanie opisywanym przez funkcję falową $\psi(\mathbf{r}, t)$. Dokonajmy dokładnego pomiaru wielkości fizycznej reprezentowanej przez operator \hat{O} . Wiemy, że w wyniku takiego pomiaru możemy otrzymać tylko jedną z wartości własnych λ operatora \hat{O} . Pytanie, które się natychmiast nasuwa to którą z wartości własnych λ otrzymamy w wyniku pomiaru? Mechanika kwantowa nie wskazuje w sposób jednoznaczny, którą wartość własną otrzymamy jako wynik pomiaru. Podaje jedynie prawdopodobieństwo z jakim dana wartość λ zostanie zmierzona. Zgodnie z jednym z postulatów mechaniki kwantowej prawdopodobieństwo to wynosi:

$$P(\lambda) \sim \left| \int \phi_\lambda^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \right|^2 = |\langle \phi_\lambda | \psi(t) \rangle|^2, \quad (51)$$

gdzie $\phi_\lambda(\mathbf{r})$ jest funkcją własną operatora \hat{O} , której odpowiada wartość własna λ :

$$\hat{O}\phi_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda\phi_\lambda(\mathbf{r}). \quad (52)$$

Przez prawdopodobieństwo $P(\lambda)$ rozumiemy, że jeśli wykonujemy dużą liczbę pomiarów w identycznych warunkach (czyli na tych samych funkcjach falowych $\psi(\mathbf{r}, t)$) to liczba pomiarów, która jako wynik daje wartość λ jest równa $N \cdot P(\lambda)$, gdzie N jest liczbą wykonanych pomiarów ($N \rightarrow \infty$).

Po wykonaniu pomiaru funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ przechodzi w nowy stan, który wynosi $\psi_\lambda(\mathbf{r}, t_0) = \phi_\lambda(\mathbf{r})$, gdzie t_0 jest chwilą w której dokonano pomiaru. Mówimy, że w wyniku pomiaru następuje *redukcja funkcji falowej*. Zatem pomiar w mechanice kwantowej zmienia stan cząstki. Jest to cecha, która znacząco odróżnia mechanikę kwantową od mechaniki klasycznej. Wiemy, że odpowiednikiem stanu w mechanice klasycznej jest trajektoria w przestrzeni fazowej tj. $[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)]$. Idealny pomiar wielkości fizycznej O w chwili t_0 daje wartość $O(\mathbf{r}(t_0), \mathbf{p}(t_0))$, przy czym ruch cząstki nie zostaje zaburzony, rys. 11.

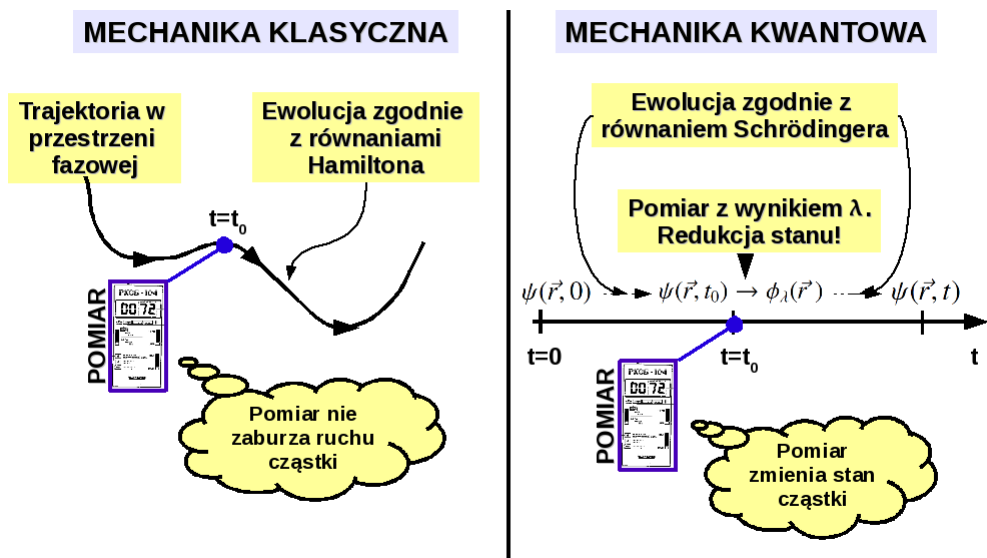
4.2 Twierdzenie Ehrenfesta

Rozważmy wartość oczekiwaną obserwabli reprezentowanej przez operator \hat{O} :

$$\langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)} = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle, \quad (53)$$

gdzie $\psi(\mathbf{r}, t)$ spełnia równanie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (54)$$



Rysunek 11: Wpływ pomiaru na stan cząstki.

Zbadajmy ewolucję w czasie wartości oczekiwanej:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)} &= \int \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \hat{O} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} + \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3 \mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int [\hat{H} \psi^*(\mathbf{r}, t)] \hat{O} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} + \frac{1}{i\hbar} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{O} [\hat{H} \psi(\mathbf{r}, t)] d^3 \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (55)$$

Korzystając z faktu, że Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, czyli $\langle \hat{H} \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{H}^\dagger | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle$ oraz przypominając sobie definicję komutatora otrzymujemy:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) [\hat{O}, \hat{H}] \psi(\mathbf{r}, t) d^3 \mathbf{r} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{O}, \hat{H}] \rangle_{\psi(t)}. \quad (56)$$

W ogólności jeśli $\hat{O} = \hat{O}(t)$ wtedy:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{O}, \hat{H}] \rangle_{\psi(t)} + \left\langle \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right\rangle_{\psi(t)}. \quad (57)$$

Powyższe równanie nosi nazwę *twierdzenia Ehrenfesta*. Zauważmy, że otrzymane równanie ma strukturę bardzo podobną do klasycznego równania opisującego zmianę dowolnej wielkości fizycznej $O(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t), t)$ podczas ruchu układu:

$$\frac{dO}{dt} = \{O, H\} + \frac{\partial O}{\partial t}, \quad (58)$$

gdzie H jest funkcją Hamiltona oraz $\{...\}$ oznacza nawiasy Poissona. Wyciągamy zatem wniosek, że odpowiednikiem klasycznej wielkości fizycznej jest wartość oczekiwana operatora, natomiast odpowiednikiem nawiasów Poissona jest komutator dzielony przez $i\hbar$.

Rozważmy szczególny przypadek, gdy operator \hat{O} jest operatorem pędu $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Twierdzenie Ehrenfesta przybiera formę:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}]\rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})]\rangle_{\psi(t)}. \quad (59)$$

Obliczmy występujący komutator. Wykorzystując zależność $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$ oraz zauważając, że operator $\hat{\mathbf{p}}$ komutuje z \hat{p}^2 wystarczy obliczyć $[\hat{\mathbf{p}}, V(\mathbf{r})] = -i\hbar[\nabla, V(\mathbf{r})]$. Sprawdźmy ile wynosi działanie $[\nabla, V(\mathbf{r})]$ na dowolną funkcję $f(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} [\nabla, V(\mathbf{r})]f(\mathbf{r}) &= \nabla V(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\nabla f(\mathbf{r}) \\ &= [\nabla V(\mathbf{r})]f(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\nabla f(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})\nabla f(\mathbf{r}) \\ &= [\nabla V(\mathbf{r})]f(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (60)$$

Stąd $[\hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})] = -i\hbar\nabla V(\mathbf{r})$ i ostatecznie otrzymujemy:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle_{\psi(t)} = -\langle\nabla V(\mathbf{r})\rangle_{\psi(t)}. \quad (61)$$

Otrzymaliśmy odpowiednik klasycznego równania Newtona:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}). \quad (62)$$

Zatem twierdzenie Ehrenfesta tworzy *zasadę korespondencji* która stanowi, że klasycznym związkom między zmiennymi dynamicznymi odpowiadają w mechanice kwantowej analogiczne związki między wartościami oczekiwanymi ich operatorowych odpowiedników.

4.3 Zasada nieoznaczoności Heisenberga

Niech \hat{A} i \hat{B} będą operatorami hermitowskimi takimi, że:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha, \quad \alpha \in \mathbb{R}. \quad (63)$$

Niech będzie dana cząstka, która znajduje się w stanie opisywanym przez funkcję falową $\psi(\mathbf{r}, t)$. Rozważmy funkcję:

$$\phi(\mathbf{r}) = (\hat{A} + i\beta\hat{B})\psi(\mathbf{r}, t), \quad \beta \in \mathbb{R} - \text{dowolne}. \quad (64)$$

Obliczmy wartość wyrażenia $\langle \phi | \phi \rangle$ o którym wiemy, że zawsze jest liczbą nieujemną:

$$\begin{aligned}\langle \phi | \phi \rangle &= \langle \psi(t) | (\hat{A}^\dagger - i\beta \hat{B}^\dagger)(\hat{A} + i\beta \hat{B}) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | (\hat{A}^2 + \beta^2 \hat{B}^2 + i\beta [\hat{A}, \hat{B}]) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | (\hat{A}^2 + \beta^2 \hat{B}^2 - \alpha\beta) | \psi(t) \rangle.\end{aligned}\quad (65)$$

Zatem:

$$\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t)} \beta^2 - \alpha\beta + \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t)} \geq 0. \quad (66)$$

Potraktujmy lewą stronę powyższej nierówności jak funkcję kwadratową względem β gdzie $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t)}$, α i $\langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t)}$ są współczynnikami. Ponieważ $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t)} \geq 0$ to aby nierówność była spełniona wystarczające jest:

$$\Delta = \alpha^2 - 4\langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t)} \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t)} \leq 0. \quad (67)$$

Stąd otrzymujemy, że:

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t)} \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t)} \geq \frac{\alpha^2}{4}. \quad (68)$$

Jeśli zdefiniujemy operatory $\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)}$ i $\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_{\psi(t)}$ to dla nich również spełniona jest nierówność (68) gdyż:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)}, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_{\psi(t)}] = [\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha. \quad (69)$$

Zatem otrzymujemy:

$$\sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)})^2 \rangle_{\psi(t)} \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_{\psi(t)})^2 \rangle_{\psi(t)}} \geq \frac{\alpha}{2}. \quad (70)$$

Przypomnijmy sobie, że wyrażenie zdefiniowane jako:

$$\sigma(\hat{O}) = \sqrt{\langle (\hat{O} - \langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)})^2 \rangle_{\psi(t)}}, \quad (71)$$

określa rozrzut wyników pomiaru obserwabli \hat{O} wokół wartości oczekiwanej. Ostatecznie mamy:

$$\sigma(\hat{A})\sigma(\hat{B}) \geq \frac{\alpha}{2}. \quad (72)$$

Powyższa nierówność znana jest jako *zasada nieoznaczoności Heisenberga*.

Jakie konsekwencje fizyczne wynikają z zasady nieoznaczoności Heisenberga? Odpowiedź jest następująca: jeżeli operatory dwóch wielkości fizycznych \hat{A} i \hat{B} spełniają relację komutacyjną:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha, \quad \alpha \in \mathbb{R}, \quad \alpha \neq 0, \quad (73)$$

to nie można tak wybrać funkcji falowej ψ (poprzez odpowiednie ustawienie warunków eksperymentalnych), aby wykonany pomiar wielkości fizycznych A i B dawał zawsze ustaloną wartość a i b z prawdopodobieństwem 1 ($P(a) = P(b) = 1$), gdzie a i b są odpowiednio wybranymi wartościami własnymi operatorów \hat{A} i \hat{B} . Wykonane pomiary wielkości A i B w tych samych warunkach eksperymentalnych będą zawsze charakteryzować się rozrzutem wokół wartości oczekiwanych danym nierównością (72).

Potocznie mówi się, że jeśli spełniony jest warunek (73) to pomiar wielkości A i B nie może być jednocześnie dokonany z nieskończoną dokładnością. Należy jednak pamiętać, że “jednocześnie” oznacza wykonanie pomiarów na tej samej funkcji falowej ψ ale niekoniecznie w tym samym czasie.

Gdy $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ to pomiar może być wykonany z nieskończoną dokładnością. Wystarczy bowiem przygotować tak warunki eksperymentalne aby w chwili t_0 funkcja falowa pokrywała się z funkcją własną operatora \hat{A} np. $\psi(\mathbf{r}, t_0) = \varphi_a(\mathbf{r})$, gdzie $\varphi_a(\mathbf{r})$ jest funkcją własną operatora \hat{A} z wartością własną a. W takiej sytuacji funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ jest również funkcją własną operatora \hat{B} , której odpowiada wartość własna b. Wtedy pomiar wielkości A daje z prawdopodobieństwem 1 wartość a, oraz pomiar wielkości B daje z prawdopodobieństwem 1 wartość b. Zatem rozrzut wyników jest równy zero.

Dodajmy, że zasada nieoznaczoności Heisenberga stanowi ograniczenie od dołu na rozrzut wyników pomiaru. Można pokazać, że dla ustalonych \hat{A} i \hat{B} możliwy jest taki wybór funkcji falowej ψ aby warunek (72) był równością.

Na sam koniec podajmy szczególny przypadek zasady nieoznaczoności Heisenberga, który jest bardzo często wykorzystywany w praktycznych zastosowaniach. Przypadek ten odpowiada sytuacji gdy $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \hat{p}_x$. Komutator tych operatorów wynosi $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Stąd:

$$\sigma(\hat{x})\sigma(\hat{p}_x) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (74)$$

Podobnie dla pozostałych składowych wektora położenia i pędu.

5 Rozwiązania równania Schrödingera dla prostych przypadków

5.1 Cząstka swobodna

Najprostszym przykładem ruchu jest ruch cząstki swobodnej (nie podlegającej działaniu żadnych sił zewnętrznych). Ruch ten opisywany jest równaniem falowym Schrödingera:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (75)$$

gdzie $\hat{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$. Ponieważ Hamiltonian nie zależy od czasu więc rozwiązanie będzie miało postać:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}. \quad (76)$$

Ponieważ operator pędu \hat{p} komutuje z operatorem energii kinetycznej $\frac{\hat{p}^2}{2m}$, więc operatory te mają wspólne funkcje własne. Zatem $\varphi(\mathbf{r})$ możemy znaleźć rozwiązując zagadnienie własne operatora pędu:

$$-i\hbar \nabla \varphi_p(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \varphi_p(\mathbf{r}), \quad (77)$$

gdzie $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ jest wartością własną a $\varphi_p(\mathbf{r})$ odpowiadającą jej funkcją własną. Rozwiązania mają postać:

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (78)$$

gdzie $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ jest wektorem falowym, A jest stałą normującą. Ponieważ nie narzucamy żadnych dodatkowych ograniczeń na funkcje własne to widmo operatora pędu jest ciągłe.

Zauważamy, że otrzymane stany są wspomnianymi we wcześniejszej części wykładu stanami rozproszonymi. A więc pojawia się “problem” z normalizacją takiego stanu, gdyż całka z modułu do kwadratu po całej przestrzeni jest rozbieżna. Z problemem tym możemy poradzić sobie na dwa sposoby.

1. Normalizacja w pudełku. Załóżmy, że umieszczamy nasz układ w pudle o skończonej objętości $V = L^3$. Wyobraźmy sobie teraz, że nasza przestrzeń składa się z nieskończonej liczby przylegających do siebie takich pudeł. Cząstka, która uderza w ściankę jednego pudła nie odbija się do niej lecz przenika do następnego. Ponieważ pudła są nierozróżnialne, stwierdzenie to można utożsamić z warunkiem periodyczności funkcji falowej:

$$\begin{cases} \varphi_p(x+L, y, z) = \varphi_p(x, y, z), \\ \varphi_p(x, y+L, z) = \varphi_p(x, y, z), \\ \varphi_p(x, y, z+L) = \varphi_p(x, y, z). \end{cases} \quad (79)$$

Stąd:

$$Ae^{i(k_x(x+L)+k_y y+k_z z)} = Ae^{i(k_x x+k_y y+k_z z)}, \quad (80)$$

czyli $k_x L$ musi być wielokrotnością 2π . Postępując podobnie dla pozostałych składowych otrzymujemy, że w takiej sytuacji wektor falowy musi być skwantowany:

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (81)$$

a więc i również pęd cząstki, gdyż $\mathbf{p}_n = \hbar \mathbf{k}_n = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z)$. Możemy teraz wyznaczyć stałą normalizacyjną:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_V |\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dy \int_{-L/2}^{L/2} dz |\varphi_{\mathbf{p}}(x, y, z)|^2 \\ &= \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dy \int_{-L/2}^{L/2} dz |A|^2 \\ &= |A|^2 L^3. \end{aligned} \quad (82)$$

Stąd otrzymujemy, że $A = \frac{1}{L^{3/2}} = \frac{1}{\sqrt{V}}$. Czyli unormowane w pudełku funkcje falowe mają postać:

$$\varphi_{\mathbf{p}_n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}. \quad (83)$$

Łatwo przekonać się, wykonując bezpośredni rachunek, że funkcje własne operatora pędu tworzą układ ortonormalny:

$$\langle \varphi_{\mathbf{p}_n} | \varphi_{\mathbf{p}_m} \rangle = \delta_{n_x m_x} \delta_{n_y m_y} \delta_{n_z m_z} = \delta_{\mathbf{nm}}^{(3)}, \quad (84)$$

gdzie δ_{nm} jest deltą Kroneckera.

Opisany sposób normalizacji pozwala na traktowanie widma ciągłego jako dyskretnego, gdyż odległości pomiędzy sąsiednimi wektorami \mathbf{p}_n można uczynić dowolnie małymi przyjmując dostatecznie duże L . Wykonując obliczenia należy pamiętać aby bok pudła L był znacząco większy niż rozmiary układu kwantowego oraz na końcu obliczeń należy przejść do granicy $L \rightarrow \infty$ aby wyeliminować efekty związane z pudłem.

2. Normalizacja do delty Diraca. Rozważmy iloczyn skalarny dwóch funkcji własnych operatora pędu (77), bez umieszczania układu w pudełku:

$$\langle \varphi_{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{p}'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz |A|^2 e^{i(k'_x - k_x)x} e^{i(k'_y - k_y)y} e^{i(k'_z - k_z)z}. \quad (85)$$

Z metod matematycznych fizyki wiemy, że:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi\delta(k), \quad (86)$$

gdzie $\delta(k)$ jest *delta Diraca*, tzn. taką “funkcją”, że:

$$\delta(k) = 0 \text{ gdy } k \neq 0, \quad \int \delta(k)dk = 1, \quad \int f(k)\delta(k)dk = f(0), \quad (87)$$

gdzie zakładamy, że przedział całkowania zawiera punkt $k = 0$, natomiast $f(k)$ jest dowolną funkcją ciągłą w punkcie $k = 0$. Zatem iloczyn skalarny (85) wynosi:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p | \varphi_{p'} \rangle &= |A|^2 (2\pi)^3 \delta(k'_x - k_x) \delta(k'_y - k_y) \delta(k'_z - k_z) \\ &= |A|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(p'_x - p_x) \delta(p'_y - p_y) \delta(p'_z - p_z) \\ &= |A|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (88)$$

gdzie skorzystano z relacji $\delta(c k) = \frac{1}{|c|} \delta(k)$. Zauważmy, że jeśli wybierzemy $|A|^2 (2\pi\hbar)^3 = 1$ wtedy otrzymany iloczyn skalarny będzie miał dokładnie taką samą strukturę jak iloczyn skalarny funkcji unormowanych w pudle (84) z tą różnicą, że delta Kroneckera jest zastąpiona przez deltę Diraca. Dostajemy zatem unormowane do delty Diraca funkcje falowe operatora pędu:

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (89)$$

Oba podejścia są sobie równoważne, gdyż jak się okazuje wyniki końcowe (np. wartości oczekiwane) nie zależą od wybranego sposobu normalizacji.

Powróćmy teraz do naszego pierwotnego problemu, czyli cząstki swobodnej. Łatwo przekonać się, że funkcje własne operatora pędu są również funkcjami własnymi Hamiltonianu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_p(\mathbf{r}) = E_p \varphi_p(\mathbf{r}), \quad (90)$$

gdzie teraz odpowiadające im wartości własne wynoszą $E_p = \frac{p^2}{2m}$ i również tworzą ciągłe spektrum. Stąd pełna funkcja falowa przyjmuje postać:

$$\psi_p(\mathbf{r}, t) = A_p \varphi_p(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} = A_p \exp \left[i \left(\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar} - \frac{p^2}{2m\hbar} t \right) \right], \quad (91)$$

lub wykorzystując wektor falowy $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ otrzymujemy zgrabniejszą formę:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = A_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (92)$$

Zatem dowolna kombinacja liniowa otrzymanych rozwiązań jest również rozwiązaniem równania Schrödingera:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_k \text{lub} \int d^3 \mathbf{k} \right) A_k e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (93)$$

gdzie sumowanie lub całkowanie wybieramy w zależności od sposobu normowania funkcji własnych operatora pędu. Rozwiązanie w tej w tej formie nazywamy *paczką falową*. W przypadku gdy wykorzystujemy normowanie do delty Diraca stałe A_k tworzą funkcję zmiennej \mathbf{k} , tzn. $A_k \rightarrow A(\mathbf{k})$, którą w skrócie nazywamy *profilem paczki falowej*. Wielkość $|A(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k}$ określa prawdopodobieństwo, że cząstka która jest opisana funkcją falową $\psi(\mathbf{r}, t)$ posiada pęd z przedziału $\hbar(\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k})$.

Wyznamy profil paczki falowej dla kilku wybranych przypadków. Dla przejrzystości wyrażen ograniczymy się tylko do przypadku jednowymiarowego. Dla normowania do delty Diraca mamy:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk. \quad (94)$$

W szczególności dla chwili $t = 0$ otrzymujemy:

$$\psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk. \quad (95)$$

A więc profil paczki falowej możemy otrzymać wykonując odwrotną transformację Fouriera funkcji falowej w chwili $t = 0$:

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx. \quad (96)$$

Inaczej mówiąc profil paczki falowej jednoznacznie wyznaczony jest przez warunek początkowy.

Rozważmy trzy proste przypadki:

1. Niech cząstka w chwili $t = 0$ będzie zlokalizowana w punkcie $x = 0$. Wtedy funkcja falowa w chwili $t = 0$ ma postać $\psi(x, 0) \sim \delta(x)$. Profil paczki falowej wynosi:

$$A(k) \sim \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{2\pi} = \text{const}. \quad (97)$$

Zatem jeśli cząstka jest zlokalizowana w punkcie to pęd tej cząstki może przyjmować wszystkie możliwe wartości z równym prawdopodobieństwem. Jest to konsekwencją zasady nieoznaczoności Heisenberga, gdyż jeśli cząstka jest zlokalizowana to nieoznaczoność położenia wynosi $\Delta x = 0$, stąd nieoznaczoność pędu musi wynosić $\Delta p = \infty$.

2. Niech cząstka w chwili $t = 0$ ma dobrze określony pęd równy $p_0 = \hbar k_0$. Wtedy funkcja falowa w chwili $t = 0$ ma postać $\psi(x, 0) \sim e^{ik_0 x}$ co oznacza, że położenie jest całkowicie nieokreślone gdyż $|\psi(x, 0)|^2 \sim \text{const}$. Profil paczki falowej wynosi:

$$A(k) \sim \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik_0 x} e^{-ikx} dx = \frac{1}{2\pi} 2\pi \delta(k_0 - k) = \delta(k_0 - k). \quad (98)$$

Oznacza to, że cząstka może mieć dobrze określony pęd ($\Delta p = 0$) tylko wtedy gdy położenie jest całkowicie nieokreślone ($\Delta x = \infty$).

3. Niech funkcja falowa w chwili $t = 0$ wynosi:

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2}\right). \quad (99)$$

Stąd gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie x wynosi:

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2(\Delta x)^2}\right), \quad (100)$$

a więc jest ona dana przez rozkład normalny o wartości średniej $x = 0$ i odchyleniu standardowym Δx . Profil paczki falowej wynosi:

$$\begin{aligned} A(k) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2} - ikx\right) dx \\ &= \frac{\sqrt{\Delta x}}{\sqrt{\pi} \sqrt[4]{2\pi}} \exp\left[-(k\Delta x)^2\right]. \end{aligned} \quad (101)$$

Stąd gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki o pędzie $\hbar k$ wynosi:

$$|A(k)|^2 = \frac{\Delta x}{\pi \sqrt{2\pi}} \exp\left[-2(k\Delta x)^2\right] \sim \exp\left[-\frac{k^2}{2\left(\frac{1}{2\Delta x}\right)^2}\right]. \quad (102)$$

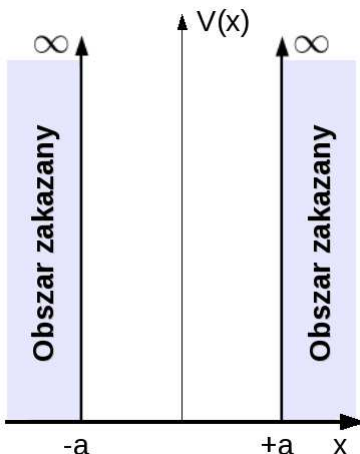
Widzimy więc, że otrzymaliśmy znów rozkład normalny o wartości średniej $k = 0$ i odchyleniu standardowym $\frac{1}{2\Delta x}$. Nieokreśloność położenia i pędu możemy teraz utożsamić z odchyleniami standardowymi otrzymanych rozkładów. Ich iloczyn wynosi ($\Delta p = \hbar \Delta k$):

$$\Delta x \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2}. \quad (103)$$

Otrzymaliśmy minimalną wartość wynikającą z zasady nieoznaczoności Heisenberga. Paczkę falową, która minimalizuje zasadę nieoznaczoności Heisenberga nazywamy *minimalną paczką falową*.

5.2 Cząstka w pudle

Umieścimy cząstkę o masie m w jednowymiarowym pudle o szerokości $2a$ z idealnie sztywnymi i nieprzenikalnymi ściankami, rys. 12. Potencjał opisujący



Rysunek 12: Jednowymiarowa studnia potencjału o idealnie sztywnych ściankach.

taki przypadek ma postać:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & \text{dla } |x| > a, \\ 0, & \text{dla } |x| \leq a. \end{cases} \quad (104)$$

Ponieważ ścianki są nieprzenikliwe to prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w obszarze $|x| > a$ jest równe zero (tzw. obszar zakazany). Funkcja falowa musi w tym obszarze być równa zero. Wtedy funkcja falowa ograniczona jest tylko do obszaru $|x| \leq a$ oraz ma postać:

$$\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}, \quad |x| \leq a, \quad (105)$$

gdzie $\varphi(x)$ jest rozwiązaniem stacjonarnego równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = E\varphi(x). \quad (106)$$

Jeśli zdefiniujemy $k^2 = 2mE/\hbar^2 \geq 0$ to równanie przyjmuje postać znanego z fizyki klasycznej równania falowego:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + k^2\varphi(x) = 0. \quad (107)$$

Jego rozwiązania ogólne mają postać:

$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (108)$$

gdzie A i B są dowolnymi stałymi. Ponieważ funkcja falowa musi być ciągła w całej dziedzinie narzucamy warunki aby:

$$\varphi(-a) = \varphi(a) = 0, \quad (109)$$

z których otrzymujemy:

$$-A \sin ka + B \cos ka = 0 \quad (110)$$

$$A \sin ka + B \cos ka = 0 \quad (111)$$

Równoważny układ równań w formie macierzowej ma postać:

$$\begin{bmatrix} -\sin ka & \cos ka \\ \sin ka & \cos ka \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = 0. \quad (112)$$

Nietrywialne rozwiązanie istnieje tylko wtedy gdy wyznacznik macierzy jest równy zero, czyli:

$$-2 \sin ka \cos ka = -2 \sin(2ka) = 0. \quad (113)$$

Więc rozwiązania równania Schrödingera istnieją tylko wtedy gdy:

$$k = k_n = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (114)$$

Ponieważ wyznacznik macierzy jest równy zero to równania są liniowo zależne więc wystarczy rozważyć tylko jedno z nich:

$$A \sin k_n a + B \cos k_n a = 0. \quad (115)$$

Poszukujemy rozwiązań nietrywialnych więc nie możemy przyjąć aby A i B było jednocześnie równe zero. Zauważmy, że równanie jest spełnione gdy: i) n jest parzyste i stała B jest równa zero, ii) n jest nieparzyste i stała A jest równa zero. Stąd otrzymujemy dwie klasy rozwiązań:

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} A \sin k_n x, & \text{dla } n \text{ parzystych,} \\ B \cos k_n x, & \text{dla } n \text{ nieparzystych.} \end{cases} \quad (116)$$

Zauważmy, że przypadek n=0 odpowiada rozwiązaniu trywialnemu czyli $\varphi_0(x) = 0$, więc należy je odrzucić. Ponadto zauważamy, że dla n parzystych $\varphi_n(x) = -\varphi_{-n}(x)$ natomiast dla n nieparzystych $\varphi_n(x) = \varphi_{-n}(x)$ co oznacza, że funkcje różnią się tylko o stałą więc nie należy ich traktować jako różne. W konsekwencji możemy ograniczyć się tylko do dodatnich wskaźników n. Stałe A i

B wyznaczamy z warunku unormowania, tzn. $\int_{-a}^a |\varphi_n(x)|^2 dx = 1$. Bezpośrednim rachunkiem łatwo sprawdzić, że $A = B = 1/\sqrt{a}$. Ostatecznie otrzymujemy:

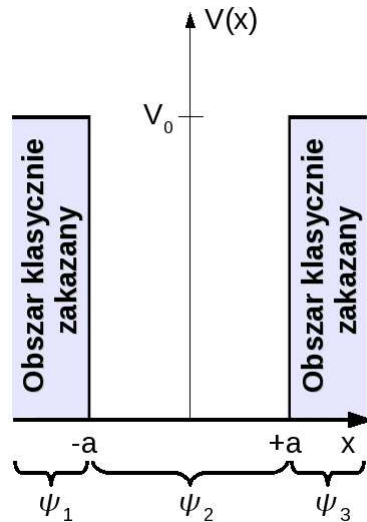
$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right), & \text{dla } n = 1, 3, 5, \dots, \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right), & \text{dla } n = 2, 4, 6, \dots, \end{cases} \quad (117)$$

a z równania (114) i definicji zmiennej k dostajemy:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (118)$$

Zatem cząstka uwięziona w studni potencjału może przyjmować tylko dyskretne wartości energii E_n .

Rozważmy jak zmieniają się rozwiązania równania Schrödingera, jeśli nieskończoną studnię potencjału zastąpimy studnią o skończonej głębokości, jak to zostało pokazane na rysunku 13. Studnia taka może uwięzić cząstkę tylko wtedy



Rysunek 13: Jednowymiarowa studnia potencjału o skończonej głębokości.

gdy jej energia jest mniejsza od głębokości studni. Potencjał teraz ma postać:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{dla } |x| > a, \\ 0, & \text{dla } |x| \leq a. \end{cases} \quad (119)$$

Poszukujemy stanów związanych więc ograniczamy się tylko do przypadku $E <$

V_0 . Rozwiązanie równania Schrödingera będzie miało postać:

$$\psi(x, t) = \begin{cases} \psi_1(x, t) = \varphi_1(x) e^{-iEt/\hbar}, & x < -a, \\ \psi_2(x, t) = \varphi_2(x) e^{-iEt/\hbar}, & x \in [-a, a], \\ \psi_3(x, t) = \varphi_3(x) e^{-iEt/\hbar}, & x > a, \end{cases} \quad (120)$$

gdzie $\varphi_{i=1,2,3}(x)$ ponownie są rozwiązaniami stacjonarnego równania Schrödingera. Dla obszaru $x \in [-a, a]$ potencjał nie uległ zmianie więc ogólne rozwiązanie pozostaje bez zmian:

$$\varphi_2(x) = A_2 \sin kx + B_2 \cos kx, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (121)$$

Dla obszarów $x < -a$ i $x > a$ stacjonarne równanie Schrödingera jest następujące:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_{i=1,3}(x)}{dx^2} + V_0 \varphi_{i=1,3}(x) = E \varphi_{i=1,3}(x). \quad (122)$$

Jeśli wprowadzimy stałą $\kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \geq 0$ wtedy równanie przybiera postać:

$$\frac{d^2 \varphi_{i=1,3}(x)}{dx^2} - \kappa^2 \varphi_{i=1,3}(x) = 0. \quad (123)$$

Ogólne rozwiązania mają postać:

$$\varphi_{i=1,3}(x) = A_{i=1,3} e^{\kappa x} + B_{i=1,3} e^{-\kappa x}. \quad (124)$$

Pamiętajmy, że poszukujemy stanów związanych więc musimy narzucić warunki:

$$\varphi_1(x \rightarrow -\infty) = 0, \quad \varphi_3(x \rightarrow +\infty) = 0. \quad (125)$$

Stąd otrzymujemy że stałe A_3 i B_1 muszą wynosić zero. Rozwiązania mają postać:

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{\kappa x}, \quad (126)$$

$$\varphi_2(x) = A_2 \sin kx + B_2 \cos kx, \quad (127)$$

$$\varphi_3(x) = B_3 e^{-\kappa x}. \quad (128)$$

Zauważmy, że z rozwiązań $\varphi_{i=1,3}$ wynika istnienie skończonego prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w obszarze $x \notin [-a, a]$, który w klasycznym ujęciu jest zakazany. Ponieważ potencjał doznaje skończonego skoku w punktach $-a$ i a żądamy aby funkcja falowa była ciągła i gładka w tych punktach:

$$\varphi_1(-a) = \varphi_2(-a), \quad \left. \frac{d\varphi_1(x)}{dx} \right|_{x=-a} = \left. \frac{d\varphi_2(x)}{dx} \right|_{x=-a}, \quad (129)$$

$$\varphi_2(a) = \varphi_3(a), \quad \left. \frac{d\varphi_2(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\varphi_3(x)}{dx} \right|_{x=a}. \quad (130)$$

Żądanie to narzuca dodatkowe warunki na stałe $A_{i=1,2}$ i $B_{i=2,3}$, które w zapisie macierzowym przybierają postać:

$$\begin{bmatrix} e^{-\kappa a} & \sin ka & -\cos ka & 0 \\ \kappa e^{-\kappa a} & -k \cos ka & -k \sin ka & 0 \\ 0 & \sin ka & \cos ka & -e^{-\kappa a} \\ 0 & k \cos ka & -k \sin ka & \kappa e^{-\kappa a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_2 \\ B_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (131)$$

Ponownie rozwiązania istnieją tylko wtedy gdy, wyznacznik macierzy wynosi zero. Ponieważ macierz zależy tylko od k i κ , które zaś są funkcjami energii E , zatem warunek zerowania się wyznacznika macierzy dostarczy uwikłanego równania na poziomy energetyczne $f(k(E), \kappa(E)) = 0$. W ogólności równanie to należy rozwiązać numerycznie aby otrzymać dozwolone poziomy energetyczne. Dodajmy, że w takiej sytuacji jedno z równań będzie kombinacją liniową trzech pozostałych, a więc z czterech stałych $A_{i=1,2}$ i $B_{i=2,3}$ efektywnie można wyznaczyć tylko trzy. Ostatnią stałą wyznaczamy z warunku unormowania funkcji falowej, który w tym przypadku ma postać:

$$\int_{-\infty}^{-a} |\varphi_1(x)|^2 dx + \int_{-a}^a |\varphi_2(x)|^2 dx + \int_a^{+\infty} |\varphi_3(x)|^2 dx = 1. \quad (132)$$

6 Kwantowy oscylator harmoniczny

W wielu zagadnieniach fizycznych mamy do czynienia z drganiami. W idealnym przypadku układ drgający traktujemy jako oscylator harmoniczny. Łatwo pokazać również, że każdy rzeczywisty układ wykonujący drgania wokół położenia stanu równowagi można traktować jako oscylator harmoniczny bądź zbiór niezależnych oscylatorów harmonicznnych jeśli tylko amplituda drgań jest wystarczająco mała. Dodatkowo przypadek oscylatora harmonicznego jest jednym z niewielu przypadków dla których istnieje ściśle rozwiązanie (zarówno w teorii klasycznej, jak i kwantowej). Z tego powodu znaczenie zagadnienia oscylatora harmonicznego jest nie do przecenienia w fizyce.

6.1 Rozwiązania równania Schrödingera dla oscylatora harmonicznego

Rozważmy ruch cząstki o masie m w zewnętrznym potencjale jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o częstości ω . Hamiltonian układu ma postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \quad (133)$$

Ponieważ Hamiltonian nie zależy od czasu to rozwiązania równania Schrödingera będą miały postać $\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(x)$, gdzie $\varphi(x)$ jest rozwiązaniem stacjonarnego równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \varphi(x) = E \varphi(x). \quad (134)$$

Wprowadźmy nową bezwymiarową zmienną $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. Równanie Schrödingera przechodzi w:

$$-\frac{d^2 \varphi(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 \varphi(\xi) - \varepsilon \varphi(\xi) = 0, \quad (135)$$

gdzie $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$ jest bezwymiarową stałą. W celu rozwiązania tego równania zacznijmy od znalezienia asymptotycznego zachowania $\varphi(\xi)$ dla $\xi \rightarrow \pm\infty$. Wtedy $\xi^2 \gg \varepsilon$ i równanie (135) redukuje się do:

$$\frac{d^2 \varphi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2 \varphi(\xi) = 0. \quad (136)$$

Asymptotyczne rozwiązanie równania ma ogólną postać:

$$\varphi(\xi) = A e^{\xi^2/2} + B e^{-\xi^2/2}, \quad (137)$$

gdzie A i B są dowolnymi stałymi. Ponieważ funkcja falowa musi zniknąć w nieskończonościach to A należy przyjąć za zero, co daje rozwiązania dla $\xi \rightarrow \pm\infty$ w formie:

$$\varphi(\xi) \sim e^{-\xi^2/2}. \quad (138)$$

Postulujemy zatem, że funkcja falowa może być przedstawiona jako:

$$\varphi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad (139)$$

przy czym zakładamy, że $H(\xi)$ jest wielomianem skończonego rzędu w celu zapewnienia prawdziwości warunku brzegowego $\varphi(\xi \rightarrow \pm\infty) = 0$. Podstawiając postulowane rozwiązanie do równania (135) dostajemy:

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\varepsilon - 1)H(\xi) = 0, \quad (140)$$

gdzie primowanie oznacza różniczkowanie po ξ . Otrzymane równanie ma dokładnie taką samą strukturę jak znane z metod matematycznych fizyki równanie Hermite'a:

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + 2nH(\xi) = 0, \quad (141)$$

gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$. Wiemy, że rozwiązaniami tego równania są wielomiany Hermite'a stopnia n określone następująco:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (142)$$

Więc rozwiązanie równania (140) zawsze istnieje gdy $\varepsilon - 1 = 2n$. Stąd otrzymujemy warunek na poziomy energetyczne oscylatora harmonicznego:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (143)$$

Odpowiadające im funkcje własne z dokładnością do stałej normującej wynoszą:

$$\varphi_n(x) = cH_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right). \quad (144)$$

Ostatecznie pełna funkcja falowa ma postać:

$$\psi_n(x, t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \right) \exp \left(-i \frac{E_n}{\hbar} t \right), \quad (145)$$

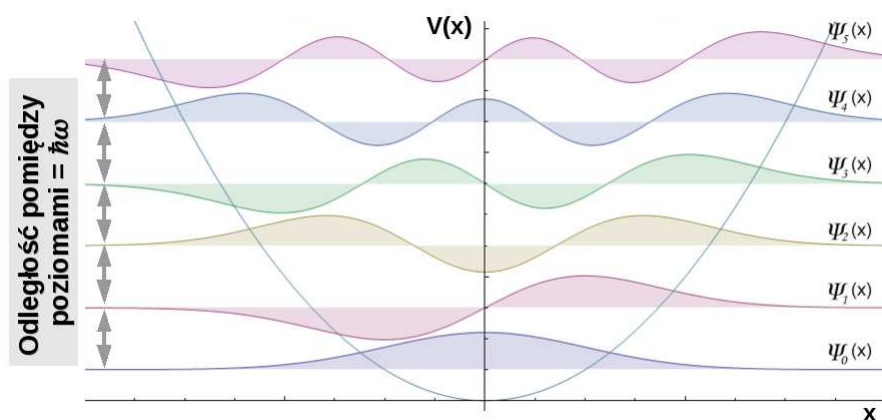
gdzie jawnie podano wartość stałej normującej.

6.2 Widmo oscylatora harmonicznego

W poprzedniej części pokazaliśmy, że widmo oscylatora harmonicznego jest dyskretne:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (146)$$

a poziomy energetyczne są równoodległe o kwant energii $\hbar\omega$. Rys. 14 przedstawia kilka pierwszych funkcji falowych dla oscylatora harmonicznego (bez zależności od czasu). Zauważamy, że funkcje falowe stanów o coraz wyższych energiach oscylują coraz szybciej w przestrzeni. Można pokazać, że funkcja $\varphi_n(x)$ posiada n miejsc zerowych.



Rysunek 14: Kilka pierwszych funkcji falowych dla oscylatora harmonicznego.

Energia $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ nazywa się *energią drgań zerowych*. Jest to energia *stanu podstawowego* oscylatora harmonicznego, czyli stanu o najniższej energii. Skończona wartość energii drgań zerowych jest konsekwencją zasady nieoznaczoności.

Dla oscylatora harmonicznego zachodzi również bardzo ciekawa zależność. Mianowicie korzystając z jawnej postaci funkcji falowej (145) można pokazać, że:

$$\langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \left\langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right\rangle_{\psi_n(t)} = \frac{E_n}{2}. \quad (147)$$

Ponieważ:

$$E_n = \langle \hat{H} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{T} + \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{T} \rangle_{\psi_n(t)} + \langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} \quad (148)$$

zatem natychmiast otrzymujemy, że:

$$\langle \hat{T} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \frac{E_n}{2}, \quad (149)$$

gdzie $\hat{T} = \hat{p}^2/2m$ oznacza operator energii kinetycznej. Otrzymane wyniki wykorzystamy do ustalenia ile wynosi wartość iloczynu nieoznaczoności położenia i pędu w dowolnym stanie oscylatora harmonicznego. Przypomnijmy sobie, że rozrzut wokół wartości oczekiwanej można zdefiniować jako:

$$\sigma(\hat{x})_{\psi_n(t)} = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi_n(t)} - \langle \hat{x} \rangle_{\psi_n(t)}^2}, \quad \sigma(\hat{p})_{\psi_n(t)} = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle_{\psi_n(t)} - \langle \hat{p} \rangle_{\psi_n(t)}^2}. \quad (150)$$

Ponieważ, potencjał oscylatora harmonicznego jest funkcją parzystą to z symetrii problemu wyciągamy natychmiast wniosek, że:

$$\langle \hat{x} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{p} \rangle_{\psi_n(t)} = 0. \quad (151)$$

Pozostałe wielkości obliczamy w następujący sposób:

$$\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi_n(t)} = \left\langle \frac{2}{m\omega^2} \hat{V} \right\rangle_{\psi_n(t)} = \frac{2}{m\omega^2} \frac{E_n}{2} = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (152)$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle_{\psi_n(t)} = \langle 2m\hat{T} \rangle_{\psi_n(t)} = 2m \frac{E_n}{2} = m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (153)$$

Otrzymujemy zatem:

$$\sigma(\hat{x})_{\psi_n(t)} \sigma(\hat{p})_{\psi_n(t)} = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi_n(t)} \langle \hat{p}^2 \rangle_{\psi_n(t)}} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (154)$$

Dla stanu $n=0$ otrzymujemy minimalną dopuszczalną nieoznaczoność pędu i położenia (porównaj z zasadą nieoznaczoności Heisenberga):

$$\sigma(\hat{x})_{\psi_0(t)} \sigma(\hat{p})_{\psi_0(t)} = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi_0(t)} \langle \hat{p}^2 \rangle_{\psi_0(t)}} = \frac{\hbar}{2}. \quad (155)$$

Przyjęto nazywać wielkość $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ *długością oscylatora*. Określa ona “rozmiar” funkcji falowej w stanie podstawowym.

7 Ruch cząstki kwantowej w potencjale o symetrii sferycznej

7.1 Operator momentu pędu

W mechanice klasycznej wektor momentu pędu określony jest jako: $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. W mechanice kwantowej, zamieniając \mathbf{r} i \mathbf{p} na operatory otrzymujemy: $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$.

We współrzędnych kartezjańskich składowe operatory momentu pędu mają postać:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left(\hat{y} \frac{\partial}{\partial z} - \hat{z} \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\hat{z} \frac{\partial}{\partial x} - \hat{x} \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial y} - \hat{y} \frac{\partial}{\partial x} \right).\end{aligned}\tag{156}$$

Korzystając z relacji komutacyjnych: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$, łatwo pokazać, że

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

Powyższy zestaw reguł komutacyjnych można zapisać w zwarty sposób:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k,\tag{157}$$

gdzie przyjęliśmy oznaczenia osi: $x = 1, y = 2, z = 3$. Wielkość ϵ jest natomiast zdefiniowana jako:

$$\begin{aligned}\epsilon_{ijk} &= 1 \quad \text{gdy } \{ijk\} \text{ jest parzystą permutacją liczb } \{123\}, \\ \epsilon_{ijk} &= -1 \quad \text{gdy } \{ijk\} \text{ jest nieparzystą permutacją liczb } \{123\}, \\ \epsilon_{ijk} &= 0 \quad \text{w pozostałych przypadkach.}\end{aligned}\tag{158}$$

To oznacza, że np. $\epsilon_{213} = -1, \epsilon_{231} = 1, \epsilon_{211} = 0$.

Ze składowych operatorów momentu pędu można utworzyć jeszcze jeden operator odpowiadający kwadratowi całkowitego moment pędu:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2\tag{159}$$

Zauważmy, że operator \hat{L}^2 komutuje ze wszystkimi operatorami: $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ (łatwo to sprawdzić korzystając z własności: $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$).

Powyższe własności operatora momentu pędu implikują, że:

1. Funkcja falowa nie może być jednocześnie funkcją własną wszystkich trzech składowych operatora momentu pędu.
2. W ogólności nie można zmierzyć dokładnie wszystkich trzech składowych momentu pędu cząstki kwantowej (chyba że jej całkowity momentu pędu jest równy zeru).
3. Można zmierzyć dokładnie tylko L^2 i jedną ze składowych L , tzn. funkcja falowa może być co najwyżej funkcją własną \hat{L}^2 i jednej ze składowych \hat{L} (konwencja: zwykle wybieramy \hat{L}_z).

W celu jawnej konstrukcji funkcji własnych wygodnie jest przejść do współrzędnych sferycznych. Okazuje się bowiem, że w tej reprezentacji operatory \hat{L} zależą tylko od dwóch współrzędnych, podczas gdy w współrzędnych kartezjańskich - od trzech. Aby dokonać transformacji należy skorzystać z relacji pomiędzy dwoma układami współrzędnych:

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\y &= r \sin \theta \sin \phi, \\z &= r \cos \theta, \\ \text{gdzie: } & 0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta < \pi, 0 \leq \phi < 2\pi,\end{aligned}$$

oraz wyrazić pochodne po współrzędnych kartezjańskich przez odpowiednie wyrażenia we współrzędnych sferycznych, np:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (160)$$

Otrzymamy wtedy:

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).\end{aligned} \quad (161)$$

Zacznijmy od funkcji własnej operatora \hat{L}_z . Ponieważ jest on zależny tylko od ϕ zatem spodziewamy się, że funkcja własna jest funkcją jednej zmiennej:

$$\hat{L}_z g(\phi) = L_z g(\phi). \quad (162)$$

Równanie to ma oczywiste rozwiązanie postaci $g(\phi) = A \exp\left(\frac{iL_z\phi}{\hbar}\right)$, gdzie A jest dowolną stałą. Z uwagi jednak na fakt, że $g(\phi + 2\pi) = g(\phi)$, który wynika z definicji współrzędnych sferycznych, musi zachodzić warunek: $L_z = \hbar m$, gdzie $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Stałą normalizacyjną można ustalić żądając aby: $\int_0^{2\pi} |g(\phi)|^2 d\phi = 1$, co daje $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Z postaci operatora \hat{L}^2 wynika, że funkcja własna musi być funkcją kątów: θ i ϕ . Czyli:

$$\hat{L}^2\chi(\theta, \phi) = L^2\chi(\theta, \phi), \quad (163)$$

co daje równanie:

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} \right) \chi(\theta, \phi) = 0. \quad (164)$$

Powyższe równanie różniczkowe ma rozwiązanie (przy warunkach brzegowych narzuconych przez definicję kątów: θ i ϕ) tylko dla $\frac{L^2}{\hbar^2} = l(l+1)$, gdzie $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Funkcje spełniające to równanie oznacza się przez $Y_{lm}(\theta, \phi)$, gdzie $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Funkcje Y_{lm} nazywa się *funkcjami sferycznymi* lub *harmonikami sferycznymi*.

Kilka przykładów funkcji sferycznych:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{11}(\theta, \phi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(i\phi), \\ Y_{10}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \\ Y_{1-1}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\phi). \end{aligned}$$

Jawną postać harmonik sferycznych można znaleźć np w książce [2]. Harmoniki sferyczne tworzą układ ortonormalny na sferze, tzn.:

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad \text{gdzie } d\Omega = d(\cos\theta)d\phi. \quad (165)$$

Podsumowując: Harmoniki sferyczne tworzą szukany układ funkcji własnych operatorów \hat{L}^2 i \hat{L}_z :

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (166)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (167)$$

Zauważmy że dla każdego l istnieje $2l + 1$ dopuszczalnych rzutów operatora momentu pędu na oś z . Liczbę l nazywamy *orbitalną* liczbą kwantową, a liczbę m - *magnetyczną* liczbą kwantową. Wielkość $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ można utożsamiać z wartością momentu pędu cząstki.

7.2 Rozwiązania równania Schrödingera dla potencjału sferycznie symetrycznego

Rozważmy ruch cząstki kwantowej w potencjale o symetrii sferycznej, tzn. takim który we współrzędnych sferycznych nie zależy od kątów: $V(r, \theta, \phi) = V(r)$. Hamiltonian układu zapisany we współrzędnych sferycznych ma postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r), \quad (168)$$

gdzie wyrażenie w nawiasie jest operatorem ∇^2 wyrażonym we współrzędnych sferycznych. Zauważmy że powyższy Hamiltonian można wyrazić przez operator \hat{L}^2 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) + V(r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}. \quad (169)$$

Stąd wynika, że funkcje własne Hamiltonianu można zapisać w postaci: $\psi(r, \theta, \phi) = f_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$, gdzie $f_{El}(r)$ spełnia równanie:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) f_{El}(r) = E f_{El}(r). \quad (170)$$

Wygodniej jest zamiast funkcji $f_{El}(r)$ użyć podstawienia $u_{El}(r) = r f_{El}(r)$. Wtedy bowiem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u_{El}(r) = E u_{El}(r). \quad (171)$$

Powyższe równanie przypomina równanie własne dla cząstki kwantowej w jednym wymiarze, poruszającej się w efektywnym potencjale $V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$. Drugi człon nazywa się barierą *centryfugalną* (odśrodkową) i jest odpowiedzialny za silniejsze odpychanie od środka potencjału ($r = 0$) cząstek o dużych momentach pędu.

Zatem jeśli potencjał ma symetrię sferyczną to aby znaleźć jego stany własne wystarczy rozwiązać zagadnienie własne tylko dla części radialnej funkcji falowej. Część kątową funkcji falowej można bowiem wyrazić przez funkcje własne operatora momentu pędu.

Uwagi:

- Ponieważ funkcja falowa nie powinna być osobliwa dla $r = 0$, zatem $u_{El}(0) = 0$, co daje warunek brzegowy dla rozwiązania równania (171).
- Każda wartość własna będzie przynajmniej $2l + 1$ -krotnie zdegenerowana. Wynika to stąd, że E nie zależy od magnetycznej liczby kwantowej.
- Rozwiązania odpowiadające różnym l opisują ruch cząstki kwantowej o różnych wartościach momentu pędu. Zwykle wartości l oznacza się w fizyce literami: $0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f, 4 = g, 5 = h, 6 = i, \dots$

8 Atom wodoru

Atom wodoru jest najprostszym atomem: układem dwóch naładowanych ciał (protonu i elektronu). Zatem fizyka takiego układu powinna być całkowicie zrozumiała na gruncie mechaniki kwantowej i teorii elektromagnetyzmu. Mimo prostoty układu otrzymanie rozwiązań, których dokładność dorówna obecnej precyzji pomiarowej, jest zagadnieniem złożonym i wymaga uwzględnienia wielu dodatkowych efektów, które pominiemy w obecnych rozważaniach. Są to:

- efekty relatywistyczne,
- oddziaływania momentów magnetycznych elektronu i protonu,
- efekty wynikające z kwantowej natury pola elektromagnetycznego.

W naszych rozważaniach uwzględnimy jedynie dominujący efekt, jaki daje oddziaływanie kulombowskie protonu i elektronu. Można powiedzieć, że nasz wynik będzie stanowić zerowe przybliżenie, bo poprawki związane ze wspomnianymi wyżej efektami są niewielkie. W poniższych rozważaniach będziemy używać oznaczenia $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \approx 14.399 eV\text{\AA}$

8.1 Równanie Schrödingera dla dwóch cząstek

W przypadku atomu wodoru mamy po raz pierwszy do czynienia z układem dwóch ciał. Zatem funkcja falowa będzie zależała zarówno od współrzędnych protonu, jak i elektronu: $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)$. Wymaga to rozszerzenia interpretacji fizycznej funkcji falowej na przypadek wielu ciał. W ogólności zatem jeśli mamy do czynienia z układem N rozróżnialnych ciał (rozróżnialnych przy pomocy np. takich atrybutów jak masa, ładunek elektryczny), to funkcja falowa $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ ma następującą interpretację:

- Wielkość $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w chwili t pierwszej cząstki w punkcie \mathbf{r}_1 , drugiej w \mathbf{r}_2 , itd.
- Wielkość $\int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa znalezienia pierwszej cząstki w chwili t w punkcie \mathbf{r}_1 , bez względu na to gdzie się znajdują pozostałe cząstki.
- Analogicznie można określić dwu-, trój- lub wielocząstkowe gęstości prawdopodobieństwa, jako przypadki pośrednie pomiędzy dwoma powyższymi. Zauważmy, że w ogólności nie da się skonstruować funkcji falowej, która by odpowiadała takim gęstościom.

- Z powyższych rozważań wynika, że na funkcję falową wielu ciał należy narzucić warunek normalizacyjny:

$$\int d^3r_1 \int d^2r_2 \dots \int d^3r_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 = 1$$

Szukamy stanów stacjonarnych atomu wodoru opisanego Hamiltonianem:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}. \quad (172)$$

tzn. chcemy rozwiązać zagadnienie własne:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = E\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p). \quad (173)$$

8.2 Układ środka masy

Dla uproszczenia zagadnienia wygodnie jest przejść do układu środka masy:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{1}{M}(m_p \mathbf{r}_p + m_e \mathbf{r}_e), & M &= m_p + m_e, \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e. \end{aligned} \quad (174)$$

Wiemy bowiem, że w przypadku układu izolowanego środek masy będzie poruszać się ruchem jednostajnym, prostoliniowym. Po zamianie zmiennych Hamiltonian układu będzie postaci:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} = \hat{H}_{cm} + \hat{H}_{int}, \quad (175)$$

gdzie $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$ jest masą zredukowaną układu. Hamiltonian \hat{H}_{cm} , zależy tylko od współrzędnych środka masy \mathbf{R} , podczas gdy Hamiltonian \hat{H}_{int} opisuje ruch względny dwóch cząstek. Warto zauważyć, że $[\hat{H}_{cm}, \hat{H}_{int}] = 0$, co powoduje że funkcja własna zapisana w nowych zmiennych separuje się: $\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = \psi(\mathbf{R} + \frac{m_e}{M}\mathbf{r}, \mathbf{R} - \frac{m_p}{M}\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = U(\mathbf{R})\chi(\mathbf{r})$. Funkcja $U(\mathbf{R})$ jest funkcją własną \hat{H}_{cm} opisującego ruch środka masy i ma postać fali płaskiej $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})$, odpowiadającej energii $E_{cm}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M}$. Natomiast funkcja $\chi(\mathbf{r})$ opisuje ruch względny protonu i elektronu:

$$\hat{H}_{int}\chi(\mathbf{r}) = \epsilon\chi(\mathbf{r}), \quad (176)$$

gdzie $E = E_{cm} + \epsilon$. Rozwiązanie powyższego równania jest naszym zasadniczym celem.

8.3 Rozwiązania równania Schrödingera dla potencjału kulombowskiego

Hamiltonian \hat{H}_{int} , z formalnego punktu widzenia, opisuje ruch cząstki o masie μ w zewnętrznym potencjale o symetrii sferycznej. Korzystając zatem z wyników poprzedniego rozdziału wiemy, że funkcje własne tego Hamiltonianu można zapisać jako:

$$\chi(\mathbf{r}) = f_{\epsilon l}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{u_{\epsilon l}(r)}{r}Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (177)$$

gdzie $Y_{lm}(\theta, \phi)$ są harmonikami sferycznymi, a $u_{\epsilon l}(r)$ spełnia równanie:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right) u_{\epsilon l}(r) = \epsilon u_{\epsilon l}(r). \quad (178)$$

Wygodnie jest wprowadzić wielkości bezwymiarowe: $\rho = r/a$ i $\epsilon' = \epsilon a/e^2$, gdzie $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$. Wielkość a , nazywana *promieniem Bohra*, wprowadza charakterystyczną skalę długości w naszym układzie.

W nowych współrzędnych powyższe równanie przyjmuje postać:

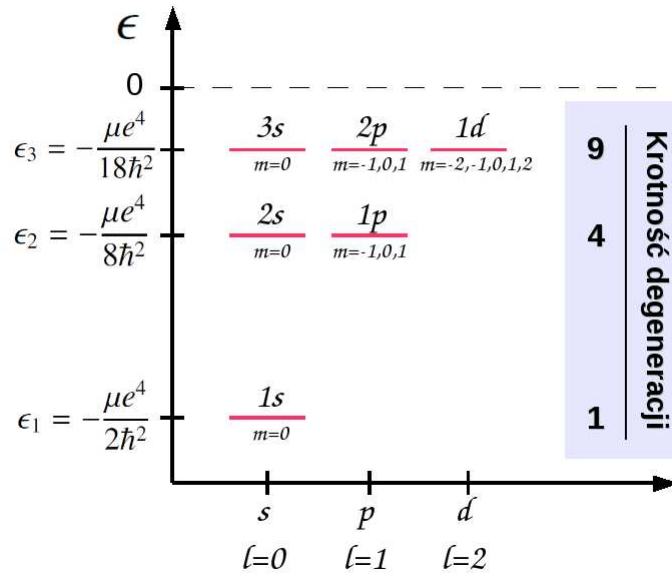
$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 2\epsilon'\right) u_{\epsilon l}(r) = 0. \quad (179)$$

Ponieważ interesują nas tylko stany związane układu ograniczymy się do przypadku $\epsilon' < 0$. Z powyższego równania można łatwo wyznaczyć postać asymptotyczną funkcji u , tzn. gdy $2/\rho, l(l+1)/\rho \ll |\epsilon'|$. Wtedy $u_{\epsilon l}(r) \propto \exp(-\sqrt{-2\epsilon'}\rho)$. Widać zatem, że szybkość zanikania u jest wyznaczona przez promień Bohra a . W ogólnym przypadku równanie (179) jest spełnione przez stowarzyszone wielomiany Laguerra, przy warunku, że $2\epsilon' = -\frac{1}{(m+l+1)^2}$, gdzie $m, l = 0, 1, 2, \dots$. Zatem $\epsilon = -\frac{e^2}{2an^2}$, gdzie wprowadziliśmy oznaczenie: $n = m+l+1$ i $n = 1, 2, 3, \dots$ (n nazywać będziemy *główną liczbą kwantową*). Wynika stąd że każdy stan o ustalonym n jest n^2 -krotnie zdegenerowany, rys ???. Istotnie, dla ustalonego n , l może przybierać wartości od zera do $n-1$, a pamiętając że orbitalnej liczbie kwantowej odpowiada $2l+1$ dopuszczalnych rzutów momentu pędu, otrzymujemy wyrażenie na stopień degeneracji:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = 2 \frac{n-1}{2} (n-1) + n = n^2. \quad (180)$$

Funkcja falowa stanu podstawowego ma postać:

$$\chi_{n=1, l=0, m=0}(\mathbf{r}) = \frac{2}{a^{3/2}} \exp(-r/a) Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{2}{\sqrt{4\pi} a^{3/2}} \exp(-r/a), \quad (181)$$



Rysunek 15: Degeneracje poziomów energetycznych w atomie wodoru.

i odpowiada energii $\epsilon = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$. Ogólna postać funkcji falowej odpowiadająca liczbom kwantowym n, l, m jest postaci:

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!^3}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \exp\left(-\frac{r}{na}\right) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (182)$$

gdzie $L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{n+l}(x)$ jest stowarzyszonym wielomianem Laguerra.

Uwagi:

- Ponieważ $m_p \approx 2000m_e$, zatem $\mu \approx m_e$ jest niezłym przybliżeniem.
- Weryfikacji doświadczalnej energii stanów własnych dokonano mierząc energię światła emitowanego przez wzbudzony atom wodoru. Na przykład mierzona tzw. seria Balmera wyraża się wzorem $\lambda = B \frac{m^2}{m^2-4}$, gdzie λ jest długością fali światła emitowanego przez atom wodoru, gdzie doświadczalnie wyznaczone B (stała Balmera) wynosi ok. $364.56nm$. Łatwo sprawdzić, że ten wzór doświadczalny otrzymuje się przy założeniu, że atom podlega deekscytacji ze stanu o $n = 3, 4, \dots$ na drugi stan wzbudzony $n = 2$.
- Wodór posiada nieskończenie wiele stanów związanych.

- Degeneracja stanów w atomie wodoru jest większa niż $2l + 1$ -krotna. Jest to związane z tym, że potencjał typu $1/r$ posiada wyższą symetrię, niż symetria sferyczna, związana z grupą obrotów w trzech wymiarach.

9 Sformułowanie mechaniki kwantowej w przestrzeni Hilberta

9.1 Przestrzeń Hilberta

Przestrzeń liniową V z iloczynem skalarnym $(\cdot, \cdot): V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ spełniającą własności:

1. $(\phi, \phi) \geq 0$, oraz $(\phi, \phi) = 0$ tylko gdy $\phi = 0$,
2. $(\phi, \psi + \chi) = (\phi, \psi) + (\phi, \chi)$,
3. $(\phi, \alpha\psi) = \alpha(\phi, \psi)$,
4. $(\phi, \psi) = (\psi, \phi)^*$,

dla dowolnych $\phi, \psi, \chi \in V$ i $\alpha \in \mathbb{C}$, nazywamy przestrzenią unitarną. Przestrzeń unitarną i zupełną nazywamy przestrzenią Hilberta (będziemy oznaczać przez \mathcal{H}).

Z uwagi na własność (4) kolejność elementów w iloczynie skalarnym ma znaczenie i dlatego wprowadza się tzw. notację Diraca, która pozwala łatwo rozróżnić wektory “lewe” (typu *bra*) od wektorów “prawych” (typu *ket*). Oznaczmy wektory ϕ jako wektory “prawe”: $|\phi\rangle$. Natomiast wektory typu bra definiujemy jako funkcjonały liniowe określone na wektorach typu ket zgodnie z relacją:

$$\mathcal{F}_\psi(|\phi\rangle) = (\psi, \phi). \quad (183)$$

Przestrzeń funkcjonałów liniowych nazywamy przestrzenią dualną do V i jej elementy oznaczamy jako wektory typu bra: $\langle\psi| = \mathcal{F}_\psi$.

Operatorem liniowym w przestrzeni Hilberta nazywamy przekształcenie $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, które spełnia warunek:

$$\hat{A}(\alpha_1|\phi_1\rangle + \alpha_2|\phi_2\rangle) = \alpha_1\hat{A}|\phi_1\rangle + \alpha_2\hat{A}|\phi_2\rangle, \quad (184)$$

dla dowolnych $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$ i $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle \in \mathcal{H}$.

9.2 Baza ortonormalna i reprezentacje wektorów w przestrzeni Hilberta

Iloczyn skalarny pozwala wprowadzić pojęcie wektorów ortogonalnych i unormowanych. Wektory ϕ i ψ nazywamy ortogonalnymi jeśli zachodzi: $\langle\phi|\psi\rangle = 0$. Jeżeli ponadto $\langle\phi|\phi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$, to wektory te są unormowane (tzn. są

względem siebie ortonormalne). Dowolny, niezerowy, nieunormowany wektor ϕ można unormować: $\tilde{\phi} = \frac{1}{\sqrt{\langle \phi, \phi \rangle}} \phi$.

Jeśli dysponujemy bazą ortonormalną w przestrzeni Hilberta, to możemy wprowadzić pojęcie reprezentacji dowolnego wektora w tej bazie (ściśle rzecz biorąc niekoniecznie musi to być baza ortogonalna, ale w praktyce najwygodniej używać takich baz). Niech układ wektorów $|\phi_k\rangle$, tworzy bazę ortonormalną, wtedy dowolny wektor typu ket możemy jednoznacznie zapisać w tej bazie jako:

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |\phi_k\rangle. \quad (185)$$

Zestaw współczynników c_k będziemy nazywać reprezentacją $|\psi\rangle$ w tej bazie. Wygodnie jest przedstawiać zestaw współczynników jak wektor \mathbf{c} w przestrzeni zespolonej C^N , gdzie N jest rozmiarem tej przestrzeni równej wymiarowi przestrzeni Hilberta (N może być nieskończone). Zatem ustalenie pewnej bazy ortonormalnej w przestrzeni Hilberta pozwala nam dokonać przyporządkowania abstrakcyjnym wektorom z przestrzeni Hilberta, wektorów liczbowych z przestrzeni zespolonej.

Zauważmy, że baza $|\phi_k\rangle$ implikuje istnienie bazy wektorów typu bra w przestrzeni dualnej: $\langle \phi_k |$. Dzięki temu możemy w tej bazie rozwinąć dowolny wektor typu bra:

$$\langle \psi | = \sum_k \tilde{c}_k \langle \phi_k |. \quad (186)$$

Łatwo zauważyć, że ponieważ

$$\langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_k c_k \langle \phi_i | \phi_k \rangle = c_i, \quad (187)$$

oraz

$$\langle \phi_i | \psi \rangle = \langle \psi | \phi_i \rangle^*, \quad (188)$$

zatem $\tilde{c}_k = c_k^*$. Ponadto z uwagi na to, że

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_k |c_k|^2 \quad (189)$$

zestaw współczynników $\tilde{c}_k = c_k^*$ będących reprezentacją wektorów typu bra, wygodnie jest zapisywać jako \mathbf{c}^\dagger .

Uwaga:

- Czasem wygodnie jest używać bazy ciągłej, np. $|\phi(\lambda)\rangle$, gdzie $\lambda \in \mathbb{R}$: $\langle \phi(\lambda) | \phi(\lambda') \rangle = \delta(\lambda - \lambda')$. Takie wektory nie są unormowane i nie należą do przestrzeni Hilberta. Powyższe relacje też są wtedy spełnione jeśli

zastąpimy sumowanie całkowaniem:

$$|\psi\rangle = \int d\lambda c(\lambda)|\phi(\lambda)\rangle, \quad (190)$$

$$\langle\psi| = \int d\lambda c^*(\lambda)\langle\phi(\lambda)|. \quad (191)$$

- Powszechnie używanym rodzajem bazy ciągłej jest baza położeniowa $|\mathbf{r}\rangle$ zdefiniowana jako wektory własne operatora położenia $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Wektory tej bazy są nienormalne i nie należą do przestrzeni Hilberta. W tej bazie powyższe relacje przyjmują postać:

$$|\psi\rangle = \int d^3r \langle\mathbf{r}|\psi\rangle |\mathbf{r}\rangle, \quad (192)$$

$$\langle\psi| = \int d^3r \langle\psi|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|. \quad (193)$$

Wielkości $\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$ nazywamy funkcją falową i oznaczamy przez $\psi(\mathbf{r})$. Zatem funkcja falowa jest po prostu szczególną reprezentacją wektora z przestrzeni Hilberta w bazie stanów własnych operatora położenia.

9.3 Operatory liniowe i ich reprezentacje w przestrzeni Hilberta

Analogicznie jak w przypadkach wektorów z przestrzeni Hilberta, możemy, dysponując bazą ortonormalną, skonstruować reprezentację operatorów liniowych. Każdy operator liniowy jest bowiem jednoznacznie wyznaczony przez zestaw *elementów macierzowych* $A_{kl} = \langle\phi_k|\hat{A}|\phi_l\rangle$. Wówczas dla ustalonej reprezentacji relacja:

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle, \quad (194)$$

przechodzi w związek macierzowy:

$$A\mathbf{c} = \mathbf{c}', \quad (195)$$

gdzie macierz A ma elementy A_{kl} , a wektory \mathbf{c} i \mathbf{c}' są reprezentacjami wektorów $|\psi\rangle$ i $|\psi'\rangle$.

Uwaga: W przypadku bazy ciągłej powyższa relacja przechodzi w równanie całkowe:

$$\int d\lambda' A(\lambda, \lambda')c(\lambda') = c(\lambda). \quad (196)$$

Rodzaje operatorów:

- Operatorem sprzężonym hermitowsko do operatora \hat{A} nazywamy operator \hat{A}^\dagger , taki że dla dowolnych $|\phi\rangle$ i $|\psi\rangle$ zachodzi:

$$\langle\phi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle^*. \quad (197)$$

Zatem w szczególności w bazie ortonormalnej $|\phi_k\rangle$ mamy:

$$\langle\phi_k|\hat{A}^\dagger|\phi_l\rangle = \langle\phi_l|\hat{A}|\phi_k\rangle^*. \quad (198)$$

Oznacza to, że reprezentacją operatora \hat{A}^\dagger będzie macierz sprzężona hermitowsko do A .

- Operator, dla którego $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ nazywamy hermitowskim lub samosprzężonym. (W rozważaniach pomijamy zagadnienie dziedziny operatora. Może się bowiem zdarzyć, że operator nie jest określony na całej przestrzeni Hilberta, oraz że operatory \hat{A} i \hat{A}^\dagger mają różne dziedziny.)
- Niech $\mathcal{H}_0 \in \mathcal{H}$ będzie podprzestrzenią przestrzeni Hilberta. Operator \hat{P}_0 , taki że

$$\begin{aligned} \hat{P}_0|\psi\rangle &= |\psi_0\rangle \in \mathcal{H}_0, \text{ oraz} \\ \langle\psi - \psi_0|\psi_0\rangle &= 0, \end{aligned}$$

dla każdego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ nazywamy operatorem rzutowym. Operator rzutowy spełnia relację $\hat{P}_0\hat{P}_0 = \hat{P}_0$, bo rzutowanie wektora należącego do \mathcal{H}_0 nie zmienia wektora. Operator \hat{P}_0 można wyrazić przy pomocy bazy ortonormalnej w \mathcal{H} jeśli wybierzemy ją tak aby jej część rozpiniała przestrzeń \mathcal{H}_0 . Niech np. wektory $|\phi_k\rangle$, $k = 1, \dots, N$ rozpinają przestrzeń \mathcal{H}_0 (czyli $\dim \mathcal{H}_0 = N$), wtedy

$$\hat{P}_0 = \sum_{k=1}^N |\phi_k\rangle\langle\phi_k|. \quad (199)$$

Operator rzutowy realizuje operację analogiczną do znanej ze zwykłej geometrii operacji rzutowania prostopadłego. W przypadku gdy $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}$ operator \hat{P}_0 jest operatorem jednostkowym $\hat{P}_0 = \hat{1}$. Nietrudno zauważyć, że operator rzutowy jest hermitowski i posiada wartości własne 0 i 1.

- Operator \hat{U} nazywamy unitarnym jeśli:

$$\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{1} \quad (200)$$

Reprezentacją operatora unitarnego jest macierz unitarna. Operator unitarna nie zmienia długości (normy) wektora, na który działa.

9.4 Postulaty mechaniki kwantowej

1. Każdemu układowi kwantowemu odpowiada zespolona przestrzeń Hilberta.
2. Każdej wielkości mierzalnej w mechanice kwantowej odpowiada liniowy, samosprzężony operator działający w przestrzeni Hilberta związanej z układem, na którym dokonujemy pomiaru.
3. Stan układu kwantowego reprezentowany jest przez unormowany wektor $|\psi(t)\rangle$ z przestrzeni Hilberta (nazywany wektorem stanu). Ewolucja wektora stanu wyznaczona jest przez równanie Schrödingera:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (201)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem samosprzężonym zwanym Hamiltonianem. (Uwaga: dotyczy to tylko tzw. stanów czystych, które można opisać pojedynczym wektorem stanu. Czasem wektor stanu nie może być określony i wtedy ewolucja układu wyznaczona jest przez ewolucję operatora gęstości.)

4. Jeśli układ kwantowy znajduje się w stanie $|\psi\rangle$ to pomiar wielkości fizycznej odpowiadającej operatorowi \hat{A} daje jedną z wartości własnych \hat{A} z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do $|\langle\phi_i|\psi\rangle|^2$, gdzie $\hat{A}|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle$. Jeżeli $|\phi_i\rangle$ są unormowane, oraz wartość własna jest niezdegenerowana wtedy prawdopodobieństwo jest dokładnie równe $|\langle\phi_i|\psi\rangle|^2$.
Gdy stopień degeneracji wartości własnej a_i wynosi M to prawdopodobieństwo jest równe $\sum_{l=1}^M |\langle\phi_i^l|\psi\rangle|^2$, gdzie $\hat{A}|\phi_i^l\rangle = a_i|\phi_i^l\rangle$.
5. W wyniku pomiaru wielkości a_i stan układu reprezentowany przez wektor $|\psi\rangle$ podlega redukcji, tzn:

$$|\psi\rangle \rightarrow N \hat{P}_{a_i} |\psi\rangle, \quad (202)$$

gdzie \hat{P}_{a_i} jest operatorem rzutowym na podprzestrzeń rozpiętą przez stany własne odpowiadające wartości własnej a_i , a N jest stałą normalizacyjną:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_{a_i}|\psi\rangle}}. \quad (203)$$

Uwagi:

- Z powyższych postulatów wynika, że mamy dwa rodzaje ewolucji wektora stanu w mechanice kwantowej. Pierwszy jest wyznaczony przez równanie Schrödingera i jest całkowicie deterministyczny, tzn. znając wektor stanu w dowolnej chwili t_0 możemy jednoznacznie wyznaczyć jego postać w dowolnej chwili późniejszej lub wcześniejszej. Drugi sposób ewolucji ma charakter probabilistyczny i jest związany z aktem dokonywania pomiaru na układzie kwantowym.
- Równanie Schrödingera dla wektora stanu typu ket wyznacza też równanie dla odpowiadającego mu wektora typu bra:

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H} \quad (204)$$

- Jeżeli wybierzemy bazę ortonormalną w przestrzeni Hilberta to w reprezentacji wyznaczonej przez tę bazę równanie Schrödingera przechodzi w układ równań różniczkowych:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = H \mathbf{c}(t). \quad (205)$$

- Jeśli Hamiltonian nie zależy od czasu to formalne rozwiązanie równania Schrödingera ma postać

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) |\psi(t_0)\rangle, \quad (206)$$

gdzie operator ewolucji $\exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right)$ należy rozumieć w sensie rozwinięcia:

$$\exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{-i(t - t_0)}{\hbar}\right)^k \frac{1}{k!} \hat{H}^k. \quad (207)$$

Operator ewolucji jest operatorem unitarnym.

10 Obraz Schrödingera i Heisenberga

W formalizmie mechaniki kwantowej ani wektory stanu, ani operatory nie są wielkościami mierzalnymi. Mierzalne są jedynie elementy macierzowe $\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle$. Stąd wynika dowolność w sposobie opisywania ewolucji układu kwantowego. Mianowicie zamiast opisywać ewolucję wektorów stanu zgodnie z równaniem Schrödingera, można zamiast tego rozważać ewolucje operatorów przy stałych wektorach stanu. Pierwszy z tych sposobów nazywa się obrazem Schrödingera, a drugi - obrazem Heisenberga.

Rozważmy ewolucję wielkości: $\langle \phi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$

$$\langle \phi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \phi(t_0) | \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \hat{A} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) | \psi(t_0) \rangle. \quad (208)$$

Jeśli oznaczymy $\hat{A}_H(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \hat{A} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right)$ to :

$$\langle \phi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \phi(t_0) | \hat{A}_H(t) | \psi(t_0) \rangle. \quad (209)$$

Operator $\hat{A}_H(t)$ jest operatorem w obrazie Heisenberga i spełnia równanie ruchu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \hat{A} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{A} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \\ &+ \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \hat{A} \frac{-i}{\hbar} \hat{H} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}], \end{aligned}$$

czyli

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}]. \quad (210)$$

Zatem w obrazie Heisenberga to operatory ewoluują w czasie zgodnie z powyższym równaniem ruchu, podczas gdy wektory stanu są stałe. Zauważmy ponadto, że $\hat{H} = \hat{H}_H$.

Uwagi:

- W mechanice klasycznej wielkość $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ spełnia równanie ruchu:

$$\frac{d}{dt} A = \{A, H\}, \quad (211)$$

gdzie $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ jest funkcją Hamiltona, a $\{.,.\}$ - nawiasem Poissona. W tym sensie w mechanice kwantowej: $\{.,.\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [.,.]$.

- Oprócz obrazu Schrödingera i Heisenberga możliwe jest wybranie obrazu pośredniego, w którym dzielimy Hamiltonian na dwie części $\hat{H} = \hat{H}_I + \hat{H}_{II}$ i definiujemy: $\hat{A}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_I(t - t_0)\right)\hat{A}\exp\left(\frac{-i}{\hbar}\hat{H}_I(t - t_0)\right)$. Wtedy zarówno operatory $\hat{A}_I(t)$ ewoluują w czasie zgodnie z równaniem:

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_I(t) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}_I(t), \hat{H}_I], \quad (212)$$

jak i wektory stanu:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{H}_{II}|\psi(t)\rangle. \quad (213)$$

11 Naładowana cząstka w polu elektromagnetycznym

11.1 Hamiltonian układu

W mechanice klasycznej funkcja Hamiltona opisująca ruch naładowanej cząstki w polu elektromagnetycznym (e.m.) ma postać:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t), \quad (214)$$

gdzie $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, $\phi(\mathbf{r}, t)$ są potencjałami pola e.m. i wiążą się z wektorami natężenia pola elektrycznego $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ i wektorem indukcji pola magnetycznego $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, poprzez relacje:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (215)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \quad (216)$$

W mechanice kwantowej odpowiedni Hamiltonian będzie postaci:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar e}{2mic} (\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) \\ &\quad - \frac{\hbar e}{mic} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla + \frac{1}{2m} \left(\frac{e}{c} \right)^2 (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + e\phi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (217)$$

Potencjały pola e.m. nie są wyznaczone jednoznacznie i każda transformacja postaci:

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla f(\mathbf{r}, t), \quad (218)$$

$$\phi'(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, t), \quad (219)$$

gdzie f jest dowolną funkcją, prowadzi do tych samych pól: $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$.

Wykorzystując tę swobodę możemy narzucić dodatkowy warunek: $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$, noszący nazwę *cechowania kulombowskiego* (lub *poprzecznego*). Wtedy wyrażenie na Hamiltonian uprości się nieco:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar e}{mic} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla + \frac{1}{2m} \left(\frac{e}{c} \right)^2 (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + e\phi(\mathbf{r}, t). \quad (220)$$

11.2 Przypadek słabego pola magnetycznego

Rozważmy teraz przypadek słabego i jednorodnego pola magnetycznego. Przyjmijmy dla ustalenia uwagi, że pole jest skierowane wzdłuż osi z , tzn. $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$. Wtedy $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y\mathbf{e}_x + x\mathbf{e}_y)$ i oczywiście spełnia warunek cechowania kulombowskiego. Ponieważ pole jest słabe więc pomijając człony wyższe od liniowych w B możemy zapisać Hamiltonian jako:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{\hbar e B}{mc} \frac{1}{2} \left(-y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}\right) + e\phi(\mathbf{r}, t). \quad (221)$$

Ponieważ $\hat{L}_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$ zatem:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e}{2mc} B \hat{L}_z + e\phi(\mathbf{r}, t). \quad (222)$$

W ogólności dla dowolnego kierunku pola magnetycznego Hamiltonian przyjmie postać:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} + e\phi(\mathbf{r}, t), \quad (223)$$

gdzie $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{L}}$ oznacza operator *momentu magnetycznego* cząstki.

Niech $\phi(\mathbf{r}) = \phi(r)$ będzie potencjałem sferycznie symetrycznym. W przypadku gdy $B = 0$ stany własne Hamiltonianu można numerować liczbami kwantowymi: E, l, m :

$$\hat{H}_0 |Elm\rangle = E |Elm\rangle, \quad (224)$$

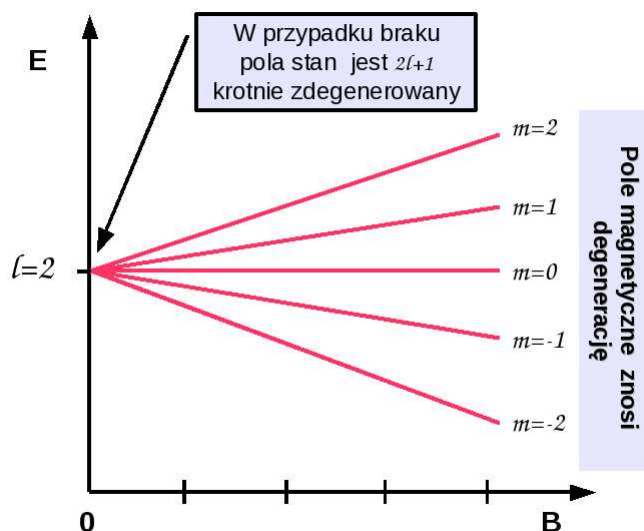
gdzie $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e\phi(r)$. Każda z energii własnych będzie przynajmniej $2l + 1$ -krotnie zdegenerowana. Po włączeniu stałego pola magnetycznego wzdłuż osi z (kierunek pola nie ma znaczenia, bo potencjał jest sferycznie symetryczny i nie wyróżnia żadnego kierunku) degeneracja zostanie zniesiona bowiem:

$$(\hat{H}_0 - \hat{\mu}_z \mathbf{B}) |Elm\rangle = \left(E - \frac{eB\hbar}{2mc} m\right) |Elm\rangle. \quad (225)$$

Zatem w polu magnetycznym multiplet stanów o ustalonym l ulega rozszczepieniu w zależności od wartości magnetycznej liczby kwantowej, rys. 16. Dla słabych pól magnetycznych to rozszczepienie jest proporcjonalne do B :

$$E_m = E - \frac{eB\hbar}{2mc} m. \quad (226)$$

Wielkość $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}$, gdzie m_e jest masą elektronu, nazywamy *magnetonem Bohra*. Magneton Bohra jest wygodną jednostką do wyrażania momentów magnetycznych w fizyce atomowej i molekularnej.



Rysunek 16: Rozszczepienie multipletu stanów o ustalonym l w słabym polu magnetycznym.

11.3 Atom wodoru w stałym polu magnetycznym

Podobne zjawisko rozszczepienia stanów własnych powinno zachodzić dla atomu wodoru umieszczonego w zewnętrznym jednorodnym polu magnetycznym. W przypadku słabego i jednorodnego pola magnetycznego Hamiltonian będzie postaci:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2 - \hat{\mu}_e \cdot \mathbf{B} - \hat{\mu}_p \cdot \mathbf{B} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}, \quad (227)$$

gdzie $\hat{\mu}_p$ i $\hat{\mu}_e$ są operatorami momentów magnetycznych dla protonu i elektronu.

Ponieważ $m_p \approx 2000m_e$ zatem wpływ działania pola magnetycznego na elektron będzie dominujący i możemy w pierwszym przybliżeniu pominąć człon $\hat{\mu}_p \cdot \mathbf{B}$. Z tego samego powodu przyjmijmy, że masa zredukowana $\mu = m_e$. Wtedy Hamiltonian opisujący ruch względny będzie postaci:

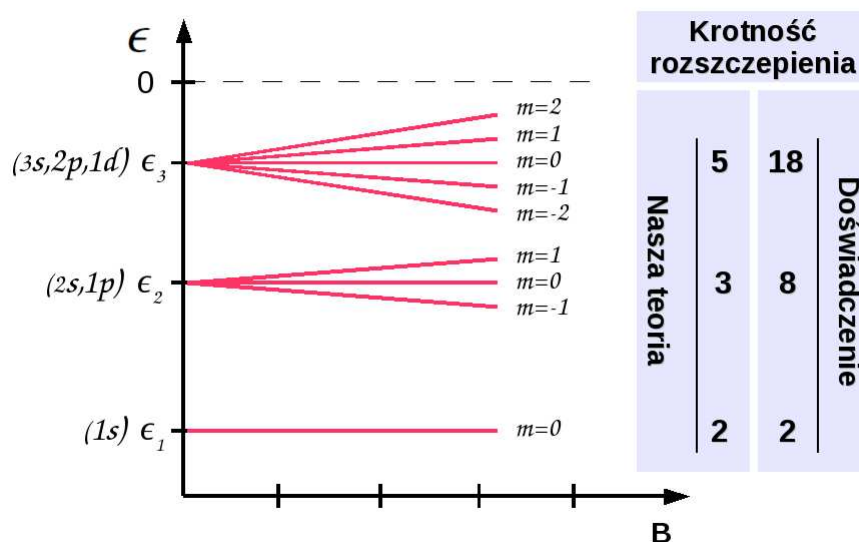
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \hat{\mu}_e \cdot \mathbf{B} - \frac{e^2}{r}. \quad (228)$$

Energie własne będą dane wyrażeniem

$$\epsilon_{nm} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{eB\hbar}{2m_e c} m. \quad (229)$$

Z powyższego wzoru wynika, że pierwszy stan wzbudzony zawierający stany o $l = 0, 1$ rozszepi się na 3 stany. Natomiast stan o $n = 3$ rozszepi się na 5

stanów gdyż zawiera stany o $l = 0, 1, 2$. Stan podstawowy nie ulegnie natomiast rozszczepieniu ponieważ nie jest zdegenerowany, rys. 17.



Rysunek 17: Rozszczepienie multipletu stanów dla atomu wodoru w słabym polu magnetycznym.

Powyższy wynik jest jednak niezgodny z danymi eksperymentalnymi, gdzie zaobserwowano iż stan podstawowy rozszczepia się na 2 stany, stan o $n = 2$ na 8 stanów, a stan o $n = 3$ na 18 stanów. Efekt ten nazwano *anomalnym efektem Zeemana* (efekt Zeemana polega na rozszczepieniu stanów w zewnętrznym polu magnetycznym).

12 Spin

12.1 Wyjaśnienie Pauliego

Propozycję wyjaśnienia rozszczepienia stanów widocznych w anomalnym efekcie Zeemana zawdzięczamy Pauliemu, który zaproponował wprowadzenie dodatkowego stopnia swobody elektronu, zwanego *spinem*. Ten stopień swobody sprzęga się z polem magnetycznym podobnie jak moment pędu w równaniu (222). Ponieważ w atomie wodoru stan podstawowy o $l = 0$ rozszczepia się na dwa stany, zatem Pauli zaproponował aby przypisać elektronowi spin $\frac{1}{2}\hbar$, który może występować w dwóch rzutach na ustaloną oś: $\pm\frac{1}{2}\hbar$. Z formalnego punktu widzenia oznacza to, że przestrzeń Hilberta elektronu będzie sumą prostą $\mathcal{H} \oplus \mathcal{H}_{spin}$, gdzie \mathcal{H}_{spin} jest dwuwymiarowa.

Nazwa “spin” sugeruje, że jest to wewnętrzny moment pędu elektronu związany z wirowaniem elektronu. Takie analogie, przy dokładniejszym zbadaniu, nie wytrzymują jednak krytyki i najbezpieczniej jest przyjąć, że spin jest wewnętrznym stopniem swobody cząstki, podlegającym podobnym regułom jak moment pędu. Jego natura nie jest jednak dobrze znana. Okazuje się również, że wiele cząstek poza elektronem posiada taki wewnętrzny stopień swobody.

12.2 Operator spinu

Analogicznie zatem jak w przypadku stanów własnych orbitalnego momentu pędu: $|lm\rangle$, stany własne spinu są postaci: $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$, tzn:

$$\hat{S}^2|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, \quad (230)$$

$$\hat{S}_z|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, \quad (231)$$

gdzie $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$. Operatory spinu spełniają takie same reguły komutacyjne jak operatory momentu pędu:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{S}_k, \quad (232)$$

$$[\hat{S}_i, \hat{S}^2] = 0, \quad (233)$$

gdzie przyjęliśmy oznaczenia osi: $x = 1, y = 2, z = 3$. W konkretnej reprezentacji wyznaczonej przez bazę stanów $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$ operatory spinu są hermitowskimi macierzami o wymiarze 2×2 :

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i. \quad (234)$$

Macierze σ_i nazywamy *macierzami Pauliego*. Ich jawna postać jest następująca:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (235)$$

W przypadku cząstki obdarzonej spinem wektor stanu można rozwinąć w bazie ortonormalnej rozszerzonej o przestrzeń spinową:

$$|\psi\rangle = \sum_k \left(c_{k+} |\phi_k\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_{k-} |\phi_k\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right). \quad (236)$$

Zatem wektor stanu będzie w ogólności składał się z dwóch części odpowiadających stanom spinowym:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_+(t)\rangle + |\psi_-(t)\rangle, \quad (237)$$

gdzie $|\psi_+(t)\rangle$ odpowiada stanowi o rzucie spinu: $+\frac{1}{2}\hbar$, $|\psi_-(t)\rangle$ natomiast stanowi o rzucie spinu: $-\frac{1}{2}\hbar$.

W reprezentacji położeniowej, oraz w reprezentacji w przestrzeni spinowej, wyznaczonej przez wektory bazy: $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$ funkcja falowa przyjmie postać:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (238)$$

Powyższy obiekt nazywamy *spinorem*.

12.3 Sprzężenie spinu z polem magnetycznym

Przez analogię z orbitalnym momentem pędu spodziewamy się, że ze spinem związany jest również moment magnetyczny $\hat{\boldsymbol{\mu}} \propto \hat{\mathbf{S}}$, taki że oddziaływanie z polem magnetycznym jest postaci: $-\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$. Porównanie z danymi eksperymentalnymi wskazuje, że dla elektronu

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g \frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{S}}, \quad (239)$$

gdzie $g \approx 2$, podczas gdy dla orbitalnego momentu pędu $g = 1$.

Zatem ruch elektronu w polu e.m. opisuje równanie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + e\phi(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (240)$$

gdzie $\psi(\mathbf{r}, t)$ jest spinorem (238), a $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ są macierzami Pauliego. Powyższe równanie nazywa się *równaniem Pauliego*.

Uwagi:

- Wielkość $g = 2$ dla elektronu otrzymuje się w relatywistycznej wersji mechaniki kwantowej z tzw. równania Diraca.
- Poprawki do wartości $g = 2$ (z doświadczenia wynika $g \approx 2.0023$) można obliczyć traktując pole elektromagnetyczne w ramach kwantowej teorii pola.
- Oprócz elektronu istnieją inne cząstki o spinie $\frac{1}{2}\hbar$, jak np. proton i neutron. Każda z tych cząstek niesie zatem spinowy moment magnetyczny, ale wartość g jest różna i wynosi: $g \approx 5.6$ dla protonu i $g \approx -3.8$ dla neutronu. Jest to związane z tym, że zarówno neutron jak i proton składają się z kwarków, które również posiadają spiny.
- Spin i orbitalny moment pędu można dodawać, tzn. można skonstruować operator całkowitego momentu pędu $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ i wprowadzić liczby kwantowe związane z operatorem całkowitego momentu pędu.

Literatura

- [1] Schiff L.I., *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1977
- [2] A. Dawydow, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1967
- [3] L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1986
- [4] I. Białynicki-Birula, M. Cieplak i J. Kamiński, *Teoria kwantów*, PWN, Warszawa 2001
- [5] Średniawa, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1988
- [6] A. Bohm, *Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, New York 1986
- [7] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover Publications, 1999
- [8] C. Białobrzeski, *Podstawy poznawcze fizyki świata atomowego*, PWN, Warszawa 1984
- [9] R. Shankar, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 2006