

Fizyka kwantowa

0

Piotr Magierski, GF pok. 226b

www.if.pw.edu.pl/~magiersk

Literatura podstawowa:

- 1) L. Schiff, Mechanika kwantowa
 - 2) A.S. Darydow, Mechanika kwantowa
 - 3) R. Shankar, Mechanika kwantowa
 - 4) L. Adamowicz, Mechanika kwantowa. Formalizm i zastosowania
- } klasyka
- } nowsze prace

Literatura dodatkowa

- 1) C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe
Quantum Mechanics, vol. I-II
 - 2) L.D. Landau, E.M. Lifszyc, Mechanika kwantowa
 - 3) I. Białynicki-Birula, M. Cieplak, Teoria kwantów
 - 4) A. Peres, Quantum Theory: Concepts and Methods
 - 5) B. Średniawa, Mechanika kwantowa
 - 6) D. Bohm, Mechanika kwantowa
 - 7) R.B. Griffiths, Consistent Quantum Theory
- ⋮

Specjalnie polecam jako literaturę dodatkową:

C. Białobrzehi, Podstawy poznawcze fizyki świata atomowego.

Powstanie teorii kwantów

①

Niektóre eksperymenty niewytłumaczalne na podstawie fizyki klasycznej:

1) Promieniowanie ciała doskonale czarnego

Pomiary: O. Lummer i E. Pringsheim (1899)
H. Rubens i F. Kurlbaum (1900)

Energia emitowana w jednostce czasu z powierzchni ciała doskonale czarnego o temperaturze T , przypadająca na długość fali λ .

2) Efekt fotoelektryczny

Pomiary: H. Hertz (1887) - pierwsze pomiary efektu
P. von Lenard (1902) - pomiary zależności pomiędzy
~~intensywnością~~ emisją elektronów, a intensywnością
i częstotliwością padającego światła.

3) Zjawisko Comptona

Pomiary: A. H. Compton (1922)

Rozpraszanie promieni X na elektronach.

Pomiar zależności długości fali rozproszonej w funkcji kąta rozproszenia.

Promieniowanie ciała doskonale czarnego

(1a)

Każde ciało o temperaturze T emituje promieniowanie elektromagnetyczne. Promieniowanie powstaje na skutek ruchu drgającego ładunku elektrycznego tworzących materiał.

Intensywność promieniowania jest zatem funkcją T :

$$I \sim T^4 \quad \text{- prawo Stefana - Boltzmann}$$

Eksperymentalne stwierdzenie tej zależności: J. Stefan (1879)

Teoretyczne uproszczenie relacji: L. Boltzmann (1884)

Teoretyczne uzasadnienie Boltzmann oparte było na fizyce klasycznej: elektrodynamice Maxwella i termodynamice

Pytanie:

Jaki jest wzrost $I(\lambda)$, tzn. intensywności promieniowania w funkcji długości (emitowanej) fali elektromagnetycznej?

Dla różnych materiałów ten wzrost może być różny, bo zależy od ich składu i struktury.

Istnieje jednak możliwość wyznaczenia wzrostu uniwersalnego dla tzn. ciała doskonale czarnego (G. Kirchhoff)

tzn. takiego, które pochłania całkowicie padające nań promieniowanie o każdej długości fali.

Dla takiego ciała funkcja $I(\lambda, T)$ ma charakter uniwersalny, niezależny od rodzaju materiału (uniwersalność prawa Kirchhoffa).

Praktyczna realizacja ciała doskonale czarnego:

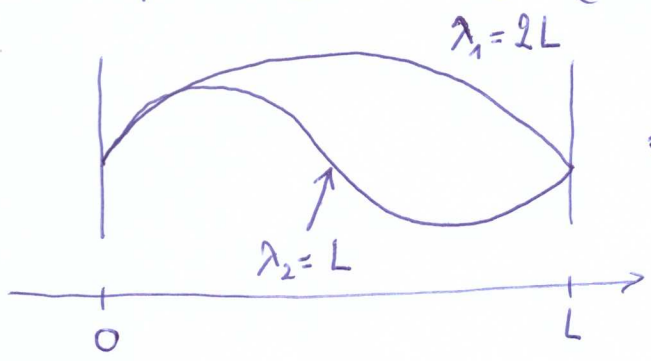
Wnęka z małym otworem



Rozumowanie oparte na fizyce klasycznej:

- 1) Wewnątrz wnęki ustala się równowaga termodynamiczna. Szybkość emisji promieniowania ze ścianek = szybkość absorpcji promieniowania przez ścianki (Dlatego otwór musi być na tyle mały aby nie zaburzał tej równowagi).
- 2) W konsekwencji wewnątrz wnęki ustala się pewien stan pola elektromagnetycznego (równowagowy) charakterystyczny dla temperatury T .
- 3) Obserwując natężenie promieniowania emitowanego przez otwór w funkcji długości fali otrzymujemy zatem informacje o stanie pola elektromagnetycznego wewnątrz wnęki.
- 4) Ponieważ zgodnie z zasadą ekwipartycji energii dla układu białego w temperaturze T w stanie równowagi termodynamicznej, energia rozkłada się równo pomiędzy wszystkie stopnie swobody układu ($\frac{1}{2} k_B T$ na stopień swobody), zatem trzeba policzyć stopnie swobody pola e.m. w wnękce.

5) Stopnie swobody pola e.m. (tzw. mody pola e.m.)
we umienc jednowymiarowej (metalowej)



możliwe fale stojące
w przypadku jednowymiarowej

Ogólnie: dopuszczalne długości fal $\lambda_n = \frac{2L}{n}$; $n=1, 2, 3, \dots$

dopuszczalne wartości wektora falowego: $k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{\pi}{L} n$

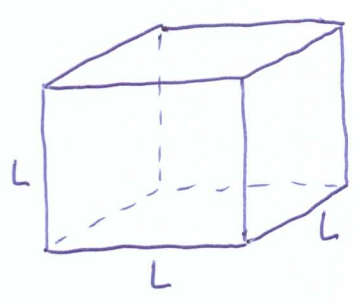
Zatem "odległość" δk pomiędzy kolejnymi wektorami
falowymi wynosi: $\delta k = k_{n+1} - k_n = \frac{\pi}{L}$

Więc liczba typów drgań (modów) przypadająca odcinek
 Δk wynosi: $n(\Delta k) = \frac{L}{\pi} \Delta k$

Zatem np. liczba modów przypadająca na przedział $(0, k_c)$
wynosi $\frac{L}{\pi} k_c = \int_0^{k_c} \frac{dn}{dk} dk$; gdzie $\frac{dn}{dk} = \frac{L}{\pi}$

↑
gęstość wektoru
modów.

Rozszerzenie na przypadek trójwymiarowy:



$$\begin{cases} k_{n_x} = \frac{\pi}{L} n_x \\ k_{n_y} = \frac{\pi}{L} n_y \\ k_{n_z} = \frac{\pi}{L} n_z \end{cases}; n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$\vec{k}_{n_x n_y n_z} = (k_{n_x}, k_{n_y}, k_{n_z})$ - wektor falowy

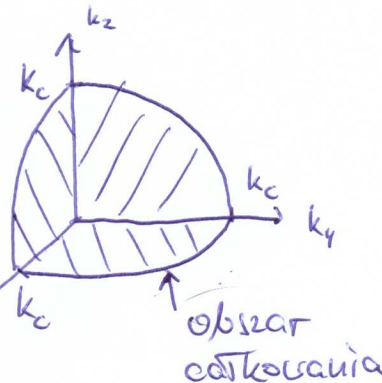
Liczba modów przypadająca na zakres zmienny wektora falowego $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ o Δk_x w kierunku osi x , o Δk_y - w kierunku osi y i o Δk_z - w kierunku osi z . (1d)

$$n(\vec{k}) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$

Zatem liczba modów przypadająca na przedział $(0, k_c)$ tzn. dla $0 \leq |\vec{k}| \leq k_c$, wynosi:

$$\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^{k_c} dk_x \int_0^{\sqrt{k_c^2 - k_x^2}} dk_y \int_0^{\sqrt{k_c^2 - k_x^2 - k_y^2}} dk_z =$$

= $\left\{ \begin{array}{l} \text{przechodzimy do} \\ \text{współrzędnych} \\ \text{sferycznych} \end{array} \right\}$

$$= \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^{k_c} k^2 dk \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) =$$


$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^{k_c} k^2 dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{1}{3} k_c^3$$

Czyli liczba modów przypadająca na przedział zmiennosci długości wektora falowego $|\vec{k}|$ od 0 do k wynosi:

$$n(k) = \frac{V}{6\pi^2} k^3 \quad ; \quad V - \text{objętość układu}$$

Możemy również zapisać: $n(k_c) = \int_0^{k_c} \frac{dn}{dk} dk$

gdzie $\frac{dn}{dk} = \frac{V}{2\pi^2} k^2$ - gęstość rozkładu modów.

Gęstość rozkładu modów mówi o ile zwiększy się liczba modów jeśli wektor falowy wzrośnie o dk .

(tzn. jego długość)

6) Pomyślmy wrót wiec stwóżyć do wyznaczenia natężenia promieniowania w funkcji długości fali $I(\lambda)$.

(1e)

Mianowicie $I(\lambda)$ powinno być proporcjonalne do liczby modów pola e.m. obecnych we klasce w przedziale długości fali: $(\lambda, \lambda + d\lambda)$

Ponieważ $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ zatem $n(\lambda) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^3 = \frac{8}{3} \frac{V\pi}{\lambda^3}$

Zatem

$$I(\lambda) \sim \left| \frac{dn}{d\lambda} \right| = 8 \frac{V\pi}{\lambda^4}$$

Czyli $I(\lambda) \sim \frac{1}{\lambda^4}$ (Rayleigh - Jeans)

Wzór Rayleigha - Jeansa zakłada, że na każdy mod (stopień swobody) pola e.m. przypada ta sama wartość energii (zgodnie z zasadą ekwipartycji) proporcjonalna do T .

Czyli $I(\lambda, T) \sim \frac{k_B T}{\lambda^4}$

Wynik ten odzwierciedla dane eksperymentalne tylko dla dużych λ .

Ponadto całkowite natężenie promieniowania jest (zgodnie ze wzorem R-J) nieskończone:

$$I_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} I(\lambda, T) d\lambda \sim \int_0^{\infty} \frac{T}{\lambda^4} d\lambda = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{3} \frac{T}{\lambda^3} \rightarrow \infty$$

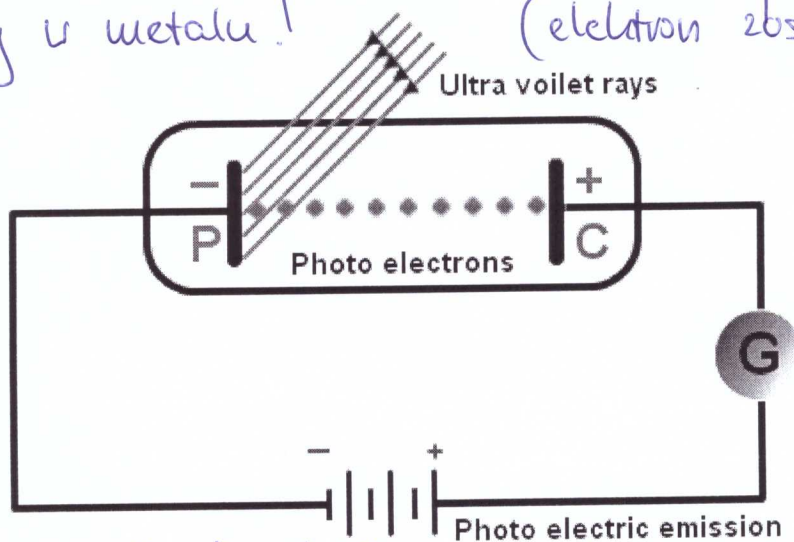
↑
katastrofa w nadfiolecie

Efekt fotoelektryczny

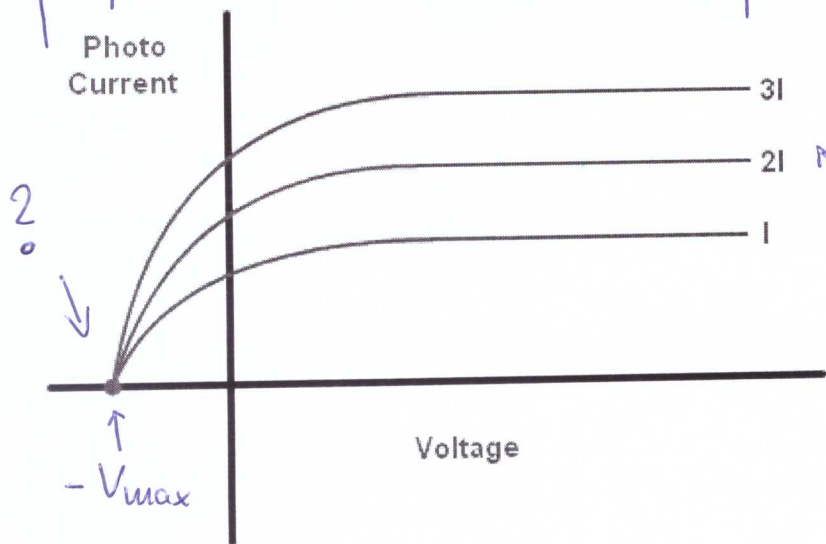
Oświetlamy metal światłem (o długościach fal z obszaru nadfioletu) i mierzymy indukowany prąd elektryczny:

Rozumowanie oparte na fizyce klasycznej:

- 1) Padające na metal promieniowanie e.u. powoduje do drgań elektronów w metalu. (elektron został odłupany przez J.J. Thomsona - 1897)



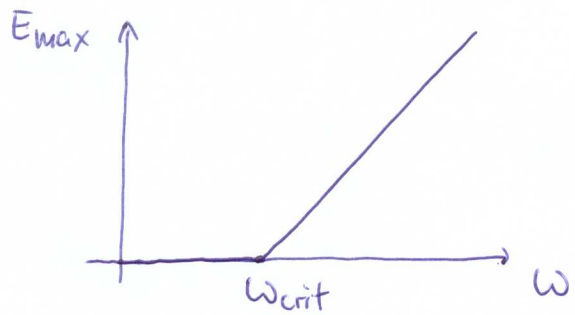
- 2) Amplituda drgań elektronów jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego E padającej fali.
- 3) Energia kinetyczna (średnia) drgającego elektronu jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy.



Mierzony prąd dla trzech natężeń padającego promieniowania:
 $I = |E|^2$
 ↑
 uśrednione po czasie.

- 4) W kowalencji energia wybijanych elektronów powinna być proporcjonalna do natężenia padającego promieniowania.
- 5) Lewa część powyższego rysunku precyzyjnie tej kowalencji. Wybijane elektrony posiadają maks. energię kinetyczną: $E_{max} = eV_{max}$ niezależnie od natężenia.

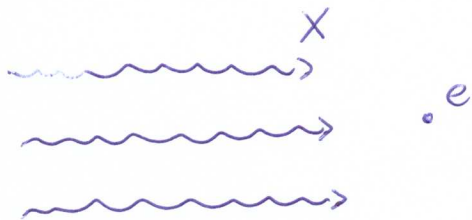
- 6) Okazuje się, że E_{\max} nie zależy od natężenia, ale od częstotliwości padającego światła (2)



$$E_{\max} \sim \omega \quad \text{dla } \omega > \omega_{\text{crit}}$$

Efekt Comptona

Rozpraszanie promieni X na elektronach.



Rozumowanie oparte na fizyce klasycznej:

- promienie X to fala e.m. o długościach fal: 10 pm - 1 nm

- padająca na elektron fala e.m.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad ; \quad k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = ck$$

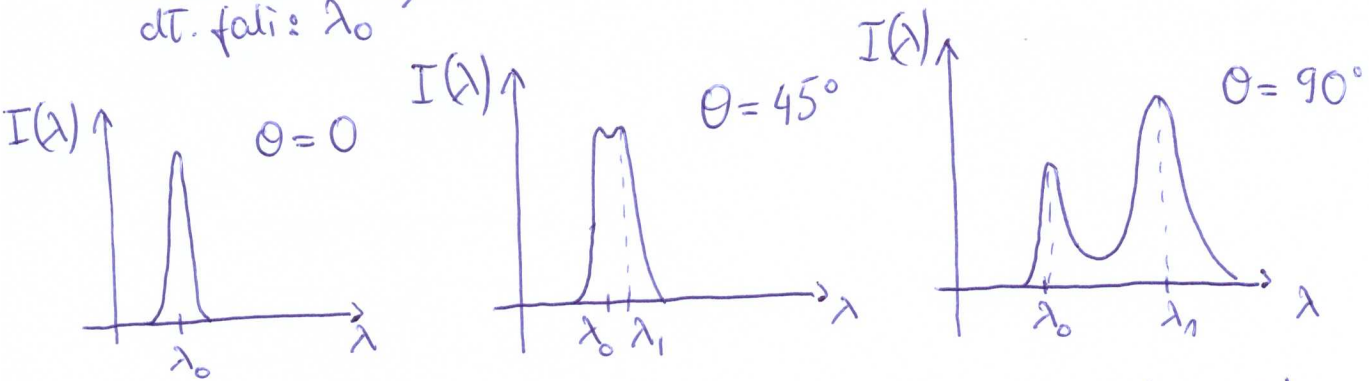
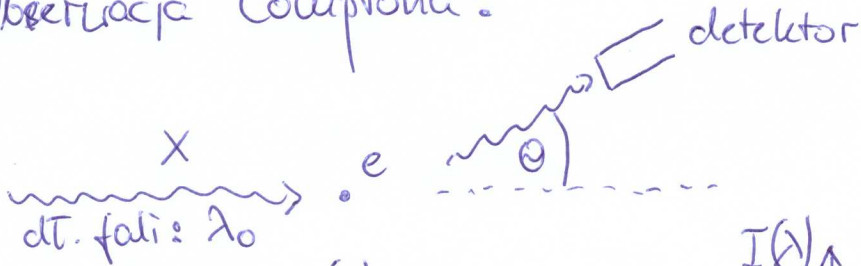
powoduje przyspieszenie elektronu na skutek działania siły $\vec{F} = e \vec{E}(\vec{r}, t)$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m} \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

- Przyspieszający elektron będzie emitował promieniowanie o tej samej długości fali co fala padająca, ale w innym kierunku.

Nastąpi zatem wzroszenie padającego promieniowania, ale bez zmiany długości fali.

Obserwacja Comptona:



Eksperymentalnie stwierdzono następującą zależność pomiędzy λ_1 i kątem θ :

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \lambda_c (1 - \cos \theta)$$

$\lambda_c \approx 0.024 \times 10^{-10} \text{ m}$ - Compton wavelength

Jaka jest przyczyna pojawiania się podczas wypraszania słabszej promieniowania o długości fali $\lambda_1 > \lambda_0$?

Hipoteza Plancka (1900)

(2b)

Światło o długości fali λ (cykli o częstotliwości $\nu = \frac{c}{\lambda}$) może być emitowane lub pochłaniane jedynie w porcjach (kwantach) o energii: $E = h\nu$

gdzie $h \approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

h - stała Plancka

Równanie zamiast h używa się stałej $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
(\hbar - "h kreślone", ang. "h bar")

Wtedy $E = h\nu = 2\pi\hbar\nu = \hbar\omega$

gdzie $\omega = 2\pi\nu$ - częstość.

Wyjaśnienie zjawiska promieniowania ciała doskonale czarnego

Jeżeli wzbudzenie modu pola e.m. o częstości ω wymaga energii $\hbar\omega$ to zgodnie z prawem Boltzmana p-stwo wzbudzenia tego modu, jeśli pole e.m. jest w równowadze termodynamicznej w temperaturze T , jest proporcjonalne do $e^{-\hbar\omega/k_B T}$ (k_B - stała Boltzmana)

Zatem im większa częstość (krótsza długość fali: $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$) tym mniejsze p-stwo wzbudzenia takiego modu w ustalonej temperaturze.

Korzystając z metod fizyki statystycznej można określić (2c)
 średnią liczbę kwantów pola e.m. o częstotliwości ω
 obecnych w temperaturze T :

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Czyli średnia energia $\bar{E} = \bar{n} \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \frac{2\pi \hbar \frac{c}{\lambda}}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} - 1}$

Mnożąc tę wielkość przez liczbę modów dostępnych w
 przedziale $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ otrzymamy $I(\lambda)$:

$$I(\lambda) \approx \frac{2\pi \frac{\hbar c}{\lambda}}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{1}{\lambda^4} = \frac{2\pi \hbar c}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{1}{\lambda^5}$$

Zauważmy, że teraz $I(\lambda)$ nie jest określone gdy $\lambda \rightarrow 0$
 Wtedy bowiem:

$$\frac{2\pi \hbar c}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{1}{\lambda^5} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} 2\pi \hbar c e^{-\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} \frac{1}{\lambda^5} \rightarrow 0$$

Ponadto dla $\lambda \rightarrow \infty$:

$$\frac{2\pi \hbar c}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T}} - 1} \frac{1}{\lambda^5} \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} \frac{2\pi \hbar c}{1 + \frac{2\pi \hbar c}{\lambda k_B T} - 1} \frac{1}{\lambda^5} = k_B T \frac{1}{\lambda^4}$$

co się zgadza z klasycznym wzorem Rayleigha-Jeansa

Wyrażenie na $I(\lambda)$ otrzymane przez Plancka zgadza
 się z wynikami eksperymentalnymi.

Wyjaśnienie zjawiska fotoelektrycznego

Einstein (1905)

Przyjmując hipotezę Plancka założymy, że elektron w metalu może pochłoniąć tylko jeden kwant o energii $E = h\nu$ uzyskując energię kinetyczną o tej wartości.

Jeżeli ta energia jest większa od energii potrzebnej do opuszczenia metalu: W (praca wyjścia) to elektron zostanie wybity z metalu i będzie posiadał

energię kinetyczną: $E_{max} = h\nu - W$

Stąd wynika, że krytyczna wartość częstotliwości:

$$\nu_{crit} = \frac{W}{h}$$

i energia kinetyczna elektronu będzie liniową funkcją ν .

Zwiększenie natężenia padającego światła powoduje jedynie zwiększenie liczby wybitych elektronów (gdy $\nu > \nu_{crit}$), ale nie ich energii kinetycznych.

Wyjaśnienie zjawiska Comptona

Przyjmując hipotezę Plancka oraz relatywistyczny związek

między energią a pędem: $E = \sqrt{(pc)^2 + (m_0c^2)^2}$

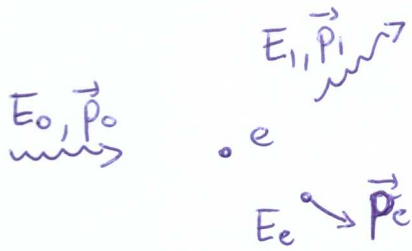
możemy wyprowadzić przedstawiwszy z porcją (kwantem) promieniowania e.m.

Przyjmując, że w tym przypadku $m_0 = 0$: $E = pc$

Czyli

$p = h\nu \cdot \frac{1}{c}$

Zatem zjawisko Comptona możemy potraktować jako zderzenie i wypromieniowanie kwantu promieniowania X na elektronie. (2e)



gdzie $E_0 = \hbar\omega_0$; $|\vec{p}_0| = \hbar\omega_0/c = \hbar \frac{k_0 c}{c} = \hbar k_0$
czyli $\vec{p}_0 = \hbar \vec{k}_0$

↑ kierunek pędu pokrywa się z kierunkiem wzdłużnie się fali tj. kierunkiem wektora falowego \vec{k} .

$E_1 = \hbar\omega_1$, $\vec{p}_1 = \hbar \vec{k}_1$ - energia i pęd kwantu po wprężeniu

$E_e = \sqrt{(\vec{p}_e c)^2 + (m_e c^2)^2}$, \vec{p}_e - energia i pęd elektronu po wprężeniu.

Z zasady zachowania energii i pędu :

$$\begin{cases} E_0 = E_1 + E_e - m_e c^2 \\ \vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_e \end{cases}$$

otrzymujemy wzór Comptona :

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

gdzie $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$

Podsumowanie

(2f)

- 1) Hipoteza Plancka postuluje ziarnistość pola e.m.
(widoczną w procesach emisji i absorpcji)!
- 2) Porcja (kwant) pola e.m. niesie ze sobą zarówno energię jak i pęd (patrz zjawisko Comptona), zatem ma cechy które przypisujemy cząstkom.
Ich "cząstkowa natura" ujawnia się dla dużych częstotliwości krótkich długości fal.
- 3) Porcja (kwant) pola e.m. nazywamy fotonem.
Z każdą porcją fotonem wiążemy energię $E = \hbar\omega$ i pęd $\vec{p} = \hbar\vec{k}$
 $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$; $\omega = |\vec{k}|c$

Poglądy na budowę atomu

29

Eksperyment E. Rutherforda (1911) wykazał, że u centrum atomu znajduje się dodatnio naładowane jądro.

E. Rutherford rozpraszal cząstki α na cienkiej folii ~~atomowej~~ metalowej (np. złota).

Rozpraszanie pod kątem większym niż 90° było bardzo rzadkie.

E. Rutherford, Phil. Mag. 21, 669 (1911):

"... atom zawiera u środka ładunek $\pm Ne$ otoczony ładunkiem $\mp Ne$ rozmieszczonym równomiernie wewnątrz sfery o promieniu R ..."

Wiadomo jednak, że planetarny model atomu, z elektronami krążącymi po orbitach wokół jądra, nie może być prawdziwy.

Krążące elektrony pod wpływem przyciągania kulombowskiego jądra poruszałyby się z przyspieszeniem.

Przyspieszający ładunek emituje promieniowanie e.m. i traci energię. Zatem taki atom nie byłby stabilny i elektrony po krótkim czasie spadłyby na jądro.

Wyniki spektroskopii atomów:

(2h)

Atomy emitują światło o określonych długościach fal (tzw. linie spektralne).

Układ linii spektralnych jest charakterystyczny dla danego pierwiastka, dzięki temu pozwala na jego identyfikację. Linie spektralne można pogrupować w serie spełniające proste zależności.

Na przykład dla atomu wodoru można wyróżnić serie:

$$\text{Lymana: } \frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2}\right); \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{Balmera: } \frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{Paschena: } \frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right); \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\text{Bracketta: } \frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n^2}\right); \quad n = 5, 6, 7, \dots$$

$$\text{Pfundla: } \frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n^2}\right); \quad n = 6, 7, 8, \dots$$

gdzie $R_H \approx 109677.576 \text{ cm}^{-1}$

[Stabilność atomów i istnienie charakterystycznych linii spektralnych w widmie emisyjnym (i absorpcyjnym) jest poważnym problemem dla fizyki klasycznej]

Próba wyjścia z tej sytuacji była propozycja Bohra modelu atomu, wg której:

- 1) Elektron w atomie porusza się po orbitach stacjonarnych i w czasie tego ruchu nie emituje światła.
- 2) Fala e.w. jest emitowana tylko podczas zmiany orbity stacjonarnej. Wtedy $h\nu = E_n - E_m$, gdzie E_n, E_m - energie elektronu na n-tej i m-tej orbicie stacjonarnej, $h\nu$ - energia emitowanego kwantu światła.

Problem: Jak wyznaczyć teoretycznie E_n dla danego atomu?

Reguły kwantyzacji Bohra - Sommerfelda (1916).

Rozważmy układ, dla którego $H(\vec{q}, \vec{p})$ jest funkcją Hamiltona. Układ posiada N stopni swobody.

Jeżeli układ jest całkowalny, to istnieje N całek ruchu F_1, \dots, F_N takich że $\{F_i, H\} = \{F_i, F_j\} = 0$

Wtedy przestrzeń fazowa posiada topologię torusa i wygodnie wprowadzić jest zmienne kąt - działanie:

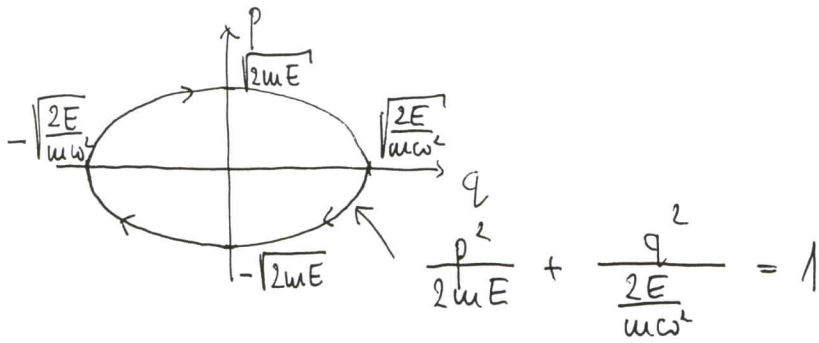
$J_i, J_i = \oint p_i dq_i, \quad i = 1, 2, \dots, N$
↑ całka po zamkniętej trajektorii w p. fazowej.

J_i są również całkami ruchu: $\frac{dJ_i}{dt} = 0$

Reguła kwantyzacji Bohra - Sommerfelda mówi, że J_i może przyjmować tylko dyskretne wartości równe wielokrotności h : $J_i = n_i h, \quad n_i \in \mathbb{Z}$

Przykład (jednowymiarowy oscylator harmoniczny)

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$



$$J = \oint p dq = \begin{cases} p = \sqrt{2mE} \cos \varphi \\ q = \frac{\sqrt{2E}}{m\omega} \sin \varphi \\ dq = \frac{\sqrt{2E}}{m\omega} \cos \varphi d\varphi \end{cases} = \int_0^{2\pi} \sqrt{2mE} \frac{\sqrt{2E}}{m\omega} \cos^2 \varphi d\varphi =$$

$$= \frac{2E}{\omega} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (\cos 2\varphi + 1) d\varphi = \frac{2E}{\omega} \pi$$

$$J = \frac{E}{\omega} 2\pi, \quad H(J) = \frac{1}{2\pi} \omega J$$

Kwantyzacja: $J = nh$

$$2\pi \frac{E}{\omega} = nh$$

~~$$E_n = nh \frac{2\pi}{\omega}$$~~

$$E_n = nh \frac{\omega}{2\pi}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

↳ dozwolone stany energetyczne jednowymiarowego oscylatora harmonicznego o częstości ω .

Reguły kwantyzacji Bohra - Sommerfelda pozwalają odtworzyć linie spektralne dla atomu wodoru.

Hipoteza de Broglie'a (1924)

(3c)

Model Bohra (1913) i występujące w nim orbity stacjonarne odpowiadające tylko niektórym wartościom energii i momentu pędu elektronu zainspirowały L. de Broglie'a do wysunięcia hipotezy fali towarzyszącej elektronowi w atomie.

Hipoteza: z każdej cząstki o pędzie p można związać falę materii o długości $\lambda = \frac{h}{p}$ i częstotliwości $\nu = \frac{E}{h}$

Doświadczenie Davisona - Germera (1927)

Większość elektronów o dokładnie znanej długości fali, obliczonej ze wzoru de Broglie'a wypraszano na sieci krystalicznej kryształu nikielu (stała sieci: $d = 2.15 \text{ \AA}$)
Zauważono umocnienie natężenia wypraszanych elektronów pod kątem: $d \sin \theta = \lambda$; $\lambda = \frac{h}{p}$

Tym niekwestionująco jest niejasne jaką jest interpretacja fali materii de Broglie'a.

Podsumowanie

(3d)

- 1) Własności atomów (stabilność, widma emisyjne i absorpcyjne) są niegodne z fizyką klasyczną.
- 2) Elektrycy w atomie przyjmują tylko pewne (skwantowane) wartości energii i momentu pędu (model Bohra).
- 3) Te dyskretne wartości są prawdopodobnie konsekwencją warunków na istnienie stojących fal materii stwarzających z elektronem (de Broglie)
- 4) Istnienie fal materii manifestuje się również w eksperymentach z wypraszaniem elektronów, podczas których obserwuje się zjawiska dyfrakcji i interferencji.

Zatem z jednej strony hipoteza Plancka podkreśla cząstkowy (korpuskularny) charakter pola e.w., a z drugiej strony hipoteza de Broglie'a przypisuje falowy charakter cząstce materialnych.

Ten dualizm określa się terminem dualizmu korpuskularno-falowego

Równanie Schrödingera

(4)

Rozważmy cząstkę swobodną o masie m i pędzie \vec{p} .
Energia cząstki (nierelatywistyczna) jest równa jej energii kinetycznej: $E = \frac{p^2}{2m}$

Zgodnie z hipotezą de Broglie'a fala stwarzająca 2 cząstkę będzie mieć częstość:

$$(*) \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{E}{h} = \frac{E}{\hbar} \quad ; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

a długość fali ma wynosić:

$$\lambda = \frac{h}{p} = 2\pi \frac{\hbar}{p} \quad ; \quad \text{gdzie } p = |\vec{p}|$$

cegli wektor falowy $k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}$

Zatem: $(**) \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$

Jakie równanie powinna spełniać fala $\psi(\vec{r}, t)$, aby:

- 1) spełnione były relacje $(*)$ i $(**)$
- 2) spełniona była zasada superpozycji, tzn.

jeśli $\psi_1(\vec{r}, t)$ i $\psi_2(\vec{r}, t)$ spełniają równanie to również

$\alpha_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \alpha_2 \psi_2(\vec{r}, t)$ jest jego rozwiązaniem? (α_1, α_2 - stałe dowolne)

Warunek 2) oznacza że szukamy równania liniowego ze względu na $\psi(\vec{r}, t)$.

Założymy, że rozwiązanie dla cząstki swobodnej powinno być tzw. "fala płaska":

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad ; \quad A - \text{stała}$$

Wtedy

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \\ &= -k^2 \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Ponadto

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -i\omega \psi(\vec{r}, t)$$

Ale ponieważ $E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (2 (*) i (**)) zatem

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

będzie szukamy równaniem opisującym cząstkę swobodną.

Jeżeli cząstka porusza się w zewnętrznym potencjale $V(\vec{r}, t)$ tzw. pod działaniem siły $\vec{F} = -\vec{\nabla} V$, wtedy energia cząstki będzie równa:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

gdzie \vec{r} określa położenie cząstki w chwili czasu t .

Równanie (***) można zatem uogólnić do postaci:

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

Równanie Schrödingera (1926)

(5a)

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

Równanie Schrödingera opisuje ewolucję fali $\psi(\vec{r}, t)$ "stacjonarnej" 2 cząstki o masie m , poruszającej się w zestrojenym potencjale $V(\vec{r}, t)$.

Zauważmy, że r-nie Schrödingera jest liniowe, zatem spełnia zasadę superpozycji:

Niech (1) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_1(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi_1(\vec{r}, t)$

(2) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_2(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_2(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t)$

Wtedy mnożąc r-nie (1) przez α_1 i r-nie (2) przez α_2 oraz dodając (1) i (2) stronami otrzymujemy:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2) + V(\vec{r}, t) (\alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2)$$

gdzie opuszciliśmy argumenty funkcji ψ_1 i ψ_2 .

Stąd wynika że $\psi(\vec{r}, t) = \alpha_1 \psi_1(\vec{r}, t) + \alpha_2 \psi_2(\vec{r}, t)$ też jest rozwiązaniem r-nia Schrödingera

Terminologia:

- Funkcja $\psi(\vec{r}, t)$ opisująca falę "stacjonarną" 2 cząstki nazywamy funkcją falową

- Wielkość: $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t)$ będziemy nazywać Hamiltonianem

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

Wtedy równanie Schrödingera przyjmuje postać:

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

Ważne!

Hamiltonian jest OPERATOREM działającym w przestrzeni funkcji, tzn.

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, t) = \psi'(\vec{r}, t)$$

Zatem \hat{H} jest to obiekt, który działając na funkcję "produkuje" inną funkcję.

Operatory będziemy oznaczać symbolem " $\hat{}$ ".

Uwagi

- 1) Równanie Schrödingera jest równaniem różniczkowym pierwszego rzędu ze względu na współrzędną czasową i drugiego rzędu ze względu na współrzędne przestrzenne.
- 2) Oznacza to, że znajomość funkcji falowej ψ w chwili czasu t wymaga znajomości warunku początkowego, tzn. funkcji falowej w chwili to: $\psi(\vec{r}, t_0)$
- 3) Funkcja falowa ψ przyjmuje wartości zespolone, tzn.

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

Czynnik " i " w równaniu Schrödingera powoduje, że nawet jeśli w chwili początkowej ψ było rzeczywiste to w trakcie ewolucji stanie się zespolone.

Interpretacja funkcji falowej

(6)

Funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t)$ określa stan cząstki w chwili t ,
tzn. zawiera pełną informację o cząstce, podobnie jak
w mechanice klasycznej pełna informacja zawarta jest
w wielkościach: $\vec{r}(t), \vec{p}(t)$.

W szczególności funkcja falowa określa prawdopodobieństwo
znalezienia cząstki w dowolnej objętości V :

$$P_V = \int_V d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad - \text{prawdopodobieństwo}$$

znalezienia cząstki w
obj. V , w chwili t .

Określa to, że $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ określa gęstość prawdopodobieństwa
w chwili t .

Stąd wynika że: $(*) \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$, tzn. p-stwo
znalezienia cząstki gdziekolwiek jest równe 1.

Zatem w mechanice kwantowej sens fizyczny posiadają tylko
funkcje falowe, dla których zachodzi $(*)$.

Jest to warunek dodatkowy nie wynikający z równania
Schrödingera, które może być spełnione również przez
funkcje, dla których:

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \neq 1$$

albo nawet przez funkcje, dla których:

$$(**) \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \infty$$

Terminologia:

- O funkcjach, które spełniają warunek (*) mówimy że są unormowane do jedności.
- O funkcjach, które mają własność (**) mówimy że są nienormowane. Takie funkcje nie mają sensu fizycznego u mechanice kwantowej, choć można ich użyć do konstrukcji funkcji unormowanych do jedności.
- O funkcjach, które ~~mają~~ niekoniecznie są unormowane do jedności, ale nie spełniają relacji (**), mówimy że są normowane. Tzn. zawsze można je unormować do jedności mnożąc przez odpowiednią stałą.

Dygresja matematyczna

Zbiór funkcji normalnych tworzy przestrzeń liniową (wektorową) nad ciałem liczb zespolonych. Elementy tej przestrzeni, czyli funkcje ψ można traktować jako wektory. Na przykład normę czyli "długość wektora" można określić jako:

$$\|\psi\| = \sqrt{\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2}$$

Zatem zbiór funkcji, które mają sens fizyczny u mechanice kwantowej, stanowi ~~podprzestrzeń~~ podzbiór funkcji normalnych, dla których: $\|\psi\|^2 = 1$

W przestrzeni funkcji normalnych możemy wprowadzić różnicę pojęcie iloczynu skalarnego zdefiniowanego jako: (8)

$$(\varphi, \psi) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

Gdy $(\varphi, \psi) = 0$, to mówimy, że funkcje φ i ψ są ortogonalne.

Zauważmy, że taka definicja iloczynu skalarnego jest zgodna z def. normy, bo!

$$\|\psi\| = \sqrt{(\psi, \psi)} = \sqrt{\int d^3r |\psi(\vec{r})|^2}$$

Przestrzeń liniowa z iloczynem skalarnym oraz zupełną normą nazywamy przestrzenią Hilberta.

W mechanice kwantowej funkcje falowe są elementami przestrzeni Hilberta.

Równanie ciągłości

Ponieważ funkcje falowe mają interpretację probabilistyczną zatem równanie Schrödingera powinno gwarantować zachowanie p-stra znalezienia cząstki w danej objętości w trakcie ewolucji.

Oznacza to, że p-stwo znalezienia cząstki w danej objętości nie powinno zmieniać się w trakcie ewolucji inaczej niż przez wptywanie lub wptywanie prądu prawdopodobieństwa przez powierzchnię ograniczającą tę objętość.

2 r-nia Schrödingera:

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

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

Odejmując oba r-nia stronami mamy:

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

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

Zatem

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{\hbar}{2mi} \vec{\nabla} \cdot \left(\psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) - \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \right)$$

Całkując obustronnie po objętości V mamy:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) d^3r$$

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

czyli $\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = - \int_{\partial V} \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$ (**)
↓
powierzchnia ograniczająca objętość V.

R-nie (**) jest szukany r-niem ciągłości, a wielkość $\vec{j}(\vec{r}, t)$ ma sens gęstości prądu prawdopodobieństwa

Równanie (**) może być p-stw. zachowania cząstki wewnątrz
objętości V może się zmienić tylko ~~gdzie~~ gdy istnieje
niezerowy prąd \vec{j} wptykający lub wptykający przez
powierzchnię ograniczającą V .

W postaci różniczkowej (**) ma postać:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

Podobne r-nie ciągłości można spotkać w hydrodynamice
(zasada zachowania masy) i elektrodynamice (zasada
zachowania Poyntinga).

Uwaga końcowa:

W mechanice kwantowej unormowane do jedności funkcja
falowa jest określona z dokładnością do fazy,
tzn. funkcje falowe: $\psi(\vec{r}, t)$ i $\psi'(\vec{r}, t) = e^{i\alpha} \psi(\vec{r}, t)$
(gdzie $\alpha \in \mathbb{R}$) reprezentują ten sam stan cząstki.

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi'(\vec{r}, t)|^2$$

Separacja zmiennych w równaniu Schrödingera

Rozwiązujemy r-nie Schrödingera z Hamiltonianem niezależnym
od czasu:

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

Szukamy specjalnej klasy rozwiązań r-ua Schrödingera, (10a)
dla których:

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \chi(t)$$

Podstawiając do r-ua Schrödingera mamy:

$$\frac{1}{\varphi \chi} \left| i\hbar \varphi(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = \hat{H} \varphi(\vec{r}) \chi(t) = \chi(t) \hat{H} \varphi(\vec{r}) \right.$$

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d}{dt} \chi(t) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \hat{H} \varphi(\vec{r})$$

Ponieważ obie strony r-ua zależą od innych zmiennych
licząc powyższy warunek oznacza:

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi}{dt} = E ; \quad \hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$$

gdzie E jest stałą.

Mamy zatem: $\chi(t) = C e^{\frac{i}{\hbar} E t}$; C - stała dowolna

$$\text{oraz: } \hat{H} \varphi_E(\vec{r}) = E \varphi_E(\vec{r})$$

Indeks "E" przy funkcji φ_E oznacza że mogą istnieć różne
rozwiązania dla różnych wartości E .

Warunek unormowania funkcji falowej oznacza że:

$$\|\psi\| = \int d^3r |\varphi_E(\vec{r})|^2 |\chi(t)|^2 = \int d^3r |\varphi_E(\vec{r})|^2 |C|^2 = 1$$

Można zatem "wciągnąć" stałą C do funkcji $\varphi_E(\vec{r})$ tak
aby spełniony był warunek:

$$\int d^3r |\varphi_E(\vec{r})|^2 = 1$$

$$\text{i wtedy } \chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

Podsumowanie:

Funkcja falowa $\Psi_E(\vec{r}, t) = \varphi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ jest szczególnym rozwiązaniem r-lic Schrödingera gdy φ_E spełnia warunki:

$$(*) \quad \hat{H} \varphi_E(\vec{r}) = E \varphi_E(\vec{r})$$

Uwagi

- 1) Równanie (*) nazywamy r-licem własnym dla operatora \hat{H} , E jest wartością własną, φ_E jest funkcją własną.
- 2) Funkcja falowa dana wyrażeniem $\Psi_E(\vec{r}, t) = \varphi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$ opisuje tzw. stan stacjonarny cząstki. W tym stanie gęstość prawdopodobieństwa jest stała w czasie.

$$|\Psi_E(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi_E(\vec{r})|^2$$

- 3) Wartości własne E Hamiltonianu są liczbami rzeczywistymi

Dowód

Niech $\hat{H} \varphi_E(\vec{r}) = E \varphi_E(\vec{r})$

wtedy $\int d\vec{r} \varphi_E^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_E(\vec{r}) = E \int d\vec{r} |\varphi_E(\vec{r})|^2$

Zatem $E^* = \frac{\int d\vec{r} \varphi_E^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_E(\vec{r})}{\int d\vec{r} |\varphi_E(\vec{r})|^2}$; bo $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$

Czyli

$$E - E^* = \frac{1}{\int d\vec{r} |\varphi_E(\vec{r})|^2} \int d\vec{r} \left(\varphi_E^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_E(\vec{r}) - \varphi_E(\vec{r}) \hat{H} \varphi_E^*(\vec{r}) \right) =$$

$$= \frac{1}{\int d\vec{r} |\varphi_E(\vec{r})|^2} \int d\vec{r} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_E^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_E(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_E(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_E^*(\vec{r}) \right) =$$

$$= \frac{1}{\int d\vec{r} |\varphi_E(\vec{r})|^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d\vec{r} \vec{\nabla} \cdot \left(\varphi_E^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \varphi_E(\vec{r}) - \varphi_E(\vec{r}) \vec{\nabla} \varphi_E^*(\vec{r}) \right)$$

dla prądu

$$\begin{aligned}\vec{j}(\vec{r}, t) &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_E^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi_E(\vec{r}, t) - \psi_E(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi_E^*(\vec{r}, t) \right) = \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_E^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_E(\vec{r}) - \psi_E(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_E^*(\vec{r}) \right) = \vec{j}(\vec{r})\end{aligned}$$

Więc

$$\begin{aligned}E - E^* &= \frac{1}{\int d^3r |\psi_E(\vec{r})|^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \frac{2mi}{\hbar} \vec{j}(\vec{r}) = \\ &= \frac{-1}{\int d^3r |\psi_E(\vec{r})|^2} i\hbar \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = \left. \begin{array}{l} \text{Korzystając z r-nia} \\ \text{ciągłości:} \\ \frac{\partial}{\partial t} |\psi_E(\vec{r})|^2 + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}) = 0 \end{array} \right| = \\ &= \frac{i\hbar}{\int d^3r |\psi_E(\vec{r})|^2} \frac{\partial}{\partial t} \int d^3r |\psi_E(\vec{r})|^2 = 0\end{aligned}$$

Zatem $E - E^* = 0 \Rightarrow E \in \mathbb{R}$

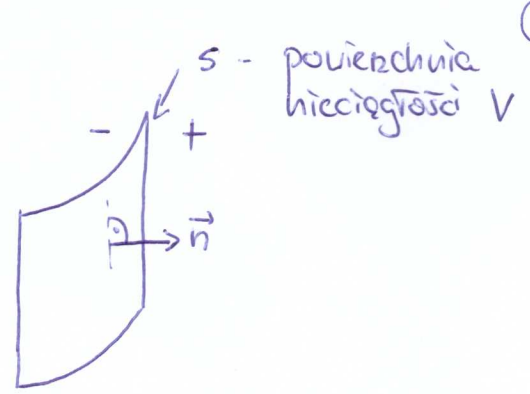
- 4) Równanie własne $\hat{H}\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})$ jest r-niem różniczkowym drugiego rzędu (czystkowym w 3D), bo $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$
- 5) Do wyznaczenia r-nia własnego dla \hat{H} potrzebna jest zażycie warunków brzegowych.

a) Gdy $V(\vec{r})$ jest funkcją ciągłą wystarczy podać warunki na $\psi_E(\vec{r})$ gdy $|\vec{r}| \rightarrow \infty$.

W przypadku $\psi_E(\vec{r})$ opisującej tzw. stany związane żądamy aby $\psi_E(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0$.

- b) Warunek a) nie obowiązuje dla tzw. stanów rozpraszających gdy cząstka może oddalić się dowolnie daleko. W takim przypadku jednak otrzymane wyznaczenie będą nienormalizowane
- c) Gdy potencjał $V(\vec{r})$ posiada nieciągłość w jakimś punkcie (w przypadku jednowymiarowym) lub na jakiejś powierzchni (w przypadku 3D) wtedy:

$$(*) \begin{cases} \varphi_E(\vec{r})|_{s^+} = \varphi_E(\vec{r})|_{s^-} \\ \frac{\partial \varphi_E}{\partial n}|_{s^+} = \frac{\partial \varphi_E}{\partial n}|_{s^-} \end{cases}$$



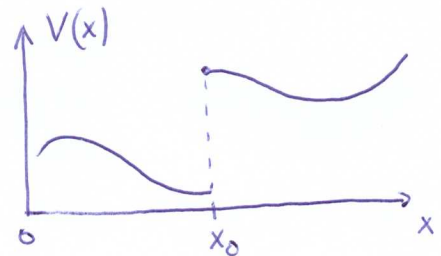
Warunki (*) wynikają stąd, że przy nieciągłości potencjału V druga pochodna występująca w H doznaje skoku na powierzchni nieciągłości.

Dlatego funkcje φ i $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ powinny być ciągłe.

Np. jeśli $V(\vec{r})$ jest nieciągła dla $x = x_0$ wtedy

warunki (*) sprowadzają się do:

$$\begin{cases} \varphi_E(\vec{r})|_{x_0^+} = \varphi_E(\vec{r})|_{x_0^-} \\ \frac{\partial \varphi_E}{\partial x}|_{x_0^+} = \frac{\partial \varphi_E}{\partial x}|_{x_0^-} \end{cases}$$



c) Zauważmy, że jeśli funkcje falowe $\psi_n(\vec{r}, t) = \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ są rozwiązaniami τ -nia Schrödingera to również funkcja falowa:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

będzie rozwiązaniem τ -nia Schrödingera.

Jednak $\psi(\vec{r}, t)$ nie opisuje w ogólności stanu stacjonarnego.

Na przykład: niech $\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \varphi_2(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t})$

$$\begin{aligned} \text{Wtedy: } |\psi(\vec{r}, t)|^2 &= \frac{1}{2} (|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2 + \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} \\ &\quad + \varphi_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_1 - E_2) t}) = \\ &= \frac{1}{2} (|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2 + 2 \operatorname{Re} [\varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t}]) \end{aligned}$$

zatem $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ zależy od czasu.

Operatory odpowiadające wielkościom fizycznym

(12)

W mechanice kwantowej każdej obserwowalnej wielkości fizycznej odpowiada liniowy operator hermitowski (samosprężony)

Liniowość

Operator \hat{O} jest liniowy jeżeli zachodzi:

$$\hat{O}(\alpha_1 \psi_1(\vec{r}) + \alpha_2 \psi_2(\vec{r})) = \alpha_1 \hat{O} \psi_1(\vec{r}) + \alpha_2 \hat{O} \psi_2(\vec{r})$$

dla dowolnych funkcji $\psi_1(\vec{r})$ i $\psi_2(\vec{r})$ oraz $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$

Hermitowskość

Operator \hat{O} nazywamy operatorem hermitowskim jeżeli zachodzi:

$$(*) \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}) \hat{O} \psi_2(\vec{r}) = \left(\int d^3r \psi_2^*(\vec{r}) \hat{O} \psi_1(\vec{r}) \right)^*$$

dla dowolnych funkcji $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r})$ dla których powyższe całki są skończone.

Opisanie:

Wielkość $\int d^3r \psi_1^*(\vec{r}) \hat{O} \psi_2(\vec{r})$ będziemy oznaczać jako: $\langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle$

W szczególnym przypadku gdy $\hat{O} = \hat{1}$ (operator jednostkowy)

$$\int d^3r \psi_1^*(\vec{r}) \hat{1} \psi_2(\vec{r}) = \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) = (\psi_1, \psi_2) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

Zatem dla operatora hermitowskiego (samosprężonego) zachodzi:

$$(*) \langle \psi_1 | \hat{O} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{O} | \psi_1 \rangle^*$$

W mechanice kwantowej mierzone wartości wielkości fizycznej, z którą związany jest operator hermitowski \hat{O} , odpowiadają wartości własne tego operatora

Operator hermitowski posiada rzeczywiste wartości własne, a jego funkcje własne są do siebie ortogonalne w sensie iloczynu skalarnego: $(\psi_1, \psi_2) = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r})$

Dowód

Niech $\hat{O} \psi_n(\vec{r}) = \lambda_n \psi_n(\vec{r})$

Zatem $\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \hat{O} \psi_n(\vec{r}) = \lambda_n \int d^3r |\psi_n(\vec{r})|^2$

Czyli zgodnie z notacją: $\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle = \lambda_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle$

Stąd mamy: $\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle^* = \lambda_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle$

ale ponieważ \hat{O} jest hermitowski więc (por. relacja (*)):

$$\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_n \rangle^*$$

Stąd wynika: $\lambda_n = \lambda_n^*$

10 Niech $\hat{O} \psi_n(\vec{r}) = \lambda_n \psi_n(\vec{r})$ i $\hat{O} \psi_m(\vec{r}) = \lambda_m \psi_m(\vec{r})$ oraz $\lambda_n \neq \lambda_m$

Zatem: $\langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle = \lambda_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle$ i $\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle = \lambda_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$

Odejmując te dwa r-nia stronami:

$$\langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle^* - \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle = \lambda_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle^* - \lambda_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

Korzystając z tego, że $\langle \psi_m | \hat{O} | \psi_n \rangle^* = \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle$ (hermitowskość)

oraz $\langle \psi_m | \psi_n \rangle^* = \int d^3r \psi_m(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}) = \langle \psi_n | \psi_m \rangle$ mamy:

$$\langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle - \langle \psi_n | \hat{O} | \psi_m \rangle = 0 = (\lambda_n - \lambda_m) \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

ale ponieważ $\lambda_n \neq \lambda_m$ zatem musi zachodzić:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0$$

$$2^{\circ} \text{ Niech } \hat{O} \psi_n(\vec{r}) = \lambda_n \psi_n(\vec{r})$$

$$\hat{O} \psi_m(\vec{r}) = \lambda_m \psi_m(\vec{r}), \quad \lambda_n = \lambda_m$$

W takim przypadku ψ_n i ψ_m odpowiadają tej samej wartości własnej λ_n . Jeżeli ψ_n i ψ_m są liniowo zależne wtedy $\psi_n(\vec{r}) = \alpha \psi_m(\vec{r})$. Ponieważ obie funkcje są unormowane, tzn.

$$\langle \psi_m | \psi_m \rangle = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$$

$$\text{Zatem } \langle \psi_n | \psi_n \rangle = |\alpha|^2 \langle \psi_m | \psi_m \rangle = 1 \Rightarrow |\alpha|^2 = 1 \Rightarrow \alpha = e^{i\beta}, \beta \in \mathbb{R}$$

Czyli obie funkcje różnią się jedynie czynnikiem fazowym i z punktu widzenia mechaniki kwantowej są nierozróżnialne.

Jeżeli ψ_n i ψ_m są liniowo niezależne wtedy zachodzi:

$$\int_{\vec{r}} \alpha_1 \psi_n(\vec{r}) + \alpha_2 \psi_m(\vec{r}) = 0 \Leftrightarrow \alpha_1 = 0 = \alpha_2$$

Pokażemy teraz, że możemy wybrać nowe funkcje ψ'_n i ψ'_m spełniające warunki $\langle \psi'_n | \psi'_n \rangle = \langle \psi'_m | \psi'_m \rangle = 1$, $\langle \psi'_n | \psi'_m \rangle = 0$.

$$\text{Wybieramy: } \begin{cases} \psi'_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r}) \\ \psi'_m(\vec{r}) = a \psi_n(\vec{r}) + b \psi_m(\vec{r}) \end{cases}$$

Wtedy

$$1 = \langle \psi'_n | \psi'_n \rangle = \langle \psi_n | \psi_n \rangle$$

$$1 = \langle \psi'_m | \psi'_m \rangle = |a|^2 \langle \psi_n | \psi_n \rangle + |b|^2 \langle \psi_m | \psi_m \rangle + a^* b \langle \psi_n | \psi_m \rangle + a b^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

$$0 = \langle \psi'_n | \psi'_m \rangle = a \langle \psi_n | \psi_m \rangle + b \langle \psi_n | \psi_m \rangle = a + b \langle \psi_n | \psi_m \rangle$$

Zatem $b = -\frac{a}{\langle \psi_n | \psi_m \rangle}$, bo $\langle \psi_n | \psi_m \rangle \neq 0$ (w przeciwnym wypadku ortogonalizacja nie byłaby potrzebna).

oraz

$$1 = |a|^2 + |b|^2 + a^* \left(-\frac{a}{\langle \psi_n | \psi_m \rangle} \right) \langle \psi_n | \psi_m \rangle + a \left(-\frac{a^*}{\langle \psi_n | \psi_m \rangle^*} \right) \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

$$1 = |a|^2 + \frac{|a|^2}{|\langle \psi_n | \psi_m \rangle|^2} - |a|^2 - |a|^2 = |a|^2 \left(\frac{1}{|\langle \psi_n | \psi_m \rangle|^2} - 1 \right)$$

$$|a|^2 = \frac{1}{\frac{1}{|\langle \psi_n | \psi_m \rangle|^2} - 1} = \frac{|\langle \psi_n | \psi_m \rangle|^2}{1 - |\langle \psi_n | \psi_m \rangle|^2}$$

Zauważmy, że $|\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle|^2 \neq 1$. Gdyby bowiem $|\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle|^2 = 1$ to by oznaczało, że:

$$\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r}) = e^{i\sigma} ; \sigma \in \mathbb{R}$$

$$\text{czyli} \quad \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) e^{-i\sigma} \varphi_m(\vec{r}) = 1$$

tzn $e^{-i\sigma} \varphi_m(\vec{r}) = \varphi_n(\vec{r})$ co przeczyłoby założeniu o liniowej niezależności φ_n i φ_m .

Zatem otrzymujemy wyrażenia na współczynniki a i b :

$$(*) \quad \begin{cases} a = e^{i\beta_a} \frac{\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle}{\sqrt{1 - |\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle|^2}} \\ b = -e^{i\beta_a} \frac{1}{\sqrt{1 - |\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle|^2}} \end{cases}, \beta_a \in \mathbb{R}, |\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle|^2 \neq 1$$

Wyrażenia (*) wyrażają (z dokładnością do fazy) funkcję φ_m' , która jest unormowana i ortogonalna do φ_n' .

Ponadto oczywiście zachodzi:

$$\hat{O} \varphi_n'(\vec{r}) = \lambda_n \varphi_n'(\vec{r})$$

$$\hat{O} \varphi_m'(\vec{r}) = a \hat{O} \varphi_n(\vec{r}) + b \hat{O} \varphi_m(\vec{r}) =$$

$$= \lambda_n (a \varphi_n(\vec{r}) + b \varphi_m(\vec{r})) = \lambda_n \varphi_m'(\vec{r})$$

c.b.d.

Terminologia

- 1) Zbiór wartości własnych operatora \hat{O} (niekoniecznie hermitowskiego) nazywamy widmem operatora \hat{O}
- 2) Jeżeli wartości własne tworzą zbiór $\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots\}$ to widmo nazywamy dyskretnym.
- 3) Jeżeli wartości własne są ciągłą funkcją pełnego parametru: $\lambda(x); x \in (a, b), a, b \in \mathbb{R}$ to widmo nazywamy ciągłym.
- 4) W ogólności operator może posiadać widmo zarówno dyskretne jak i ciągłe.
- 5) Jeżeli operator \hat{O} (niekoniecznie hermitowski) posiada wartości własne, której odpowiada w liniowo niezależnych funkcji własnych:

$$\hat{O} \varphi_1(\vec{r}) = \lambda \varphi_1(\vec{r})$$

$$\vdots$$

$$\hat{O} \varphi_m(\vec{r}) = \lambda \varphi_m(\vec{r})$$

i dla każdego \vec{r} : $\alpha_1 \varphi_1(\vec{r}) + \alpha_2 \varphi_2(\vec{r}) + \dots + \alpha_m \varphi_m(\vec{r}) = 0$
 tylko wtedy gdy $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_m = 0$,
 wtedy mówimy, że wartość własna λ jest m-krotnie zdegenerowana
 (m jest stopniem/ryndem degeneracji).

Uwaga!

Operatory liniowe w przestrzeni Hilberta i macierze posiadają wiele wspólnych cech, ale różni je istotne różnice wynikające stąd, że p. Hilberta jest najczęściej nieskończenie wymiarowa, podczas gdy macierze "działają" w skończenie wymiarowej przestrzeni wektorowej.

Pomiar w mechanice kwantowej

(16)

Pomiar wielkości fizycznej, z którą związane jest operator hermitowski \hat{O} , daje w wyniku jedną z wartości własnych tego operatora.

10 Przypadek układu dyskretnego

$$\text{Niech } \hat{O} \varphi_n^i(\vec{r}) = \lambda_n \varphi_n^i(\vec{r}) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, g_n$$

g_n - nsd degeneracji

Funkcje $\varphi_n^i(\vec{r})$ można wybrać jako ortogonalne i unormowane do jedności, tzn.

$$\langle \varphi_n^i | \varphi_{n'}^j \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ji}$$

Jeżeli cząstka znajduje się w chwili t_0 w stanie reprezentowanym przez funkcję falową $\psi(\vec{r}, t_0)$, to pomiar wielkości fizycznej, z którą związane jest operator \hat{O} , da w wyniku wartość własną λ_n z prawdopodobieństwem:

$$P(\lambda_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \varphi_n^i | \psi(t_0) \rangle|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} \left| \int d^3r \varphi_n^{i*}(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t_0) \right|^2$$

Przez $P(\lambda_n)$ rozumiemy liczbę, do której będzie dążyć stosunek:

$$\left[\frac{\text{Liczba pomiarów, które dały w wyniku } \lambda_n}{\text{Liczba wszystkich pomiarów}} \right]$$

(jeśli pomiary dokonujemy ss w tych samych warunkach) gdy liczba wszystkich pomiarów dąży do nieskończoności.

Zauważmy, że $P(\lambda_n)$ jest tym większe im bardziej funkcja falowa jest "podobna" do funkcji własnej φ_n^i , tzn. im większa jest wielkość: $|\langle \varphi_n^i | \psi(t_0) \rangle|^2$. (17)

W szczególności jeśli $\psi(\vec{r}, t_0) = e^{i\alpha} \varphi_n^i(\vec{r})$ wtedy

$$P(\lambda_n) = 1$$

Jeżeli φ_n^i tworzą bazę zupełną to funkcję falową możemy w każdej chwili czasu rozwinąć w tej bazie:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i(t) \varphi_n^i(\vec{r})$$

i wkład ten jest jednoznacznie określony przez współczynniki $c_n^i(t)$.

Zauważmy, że:

$$\int d^3r \varphi_n^{i*}(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) = \sum_{n'} \sum_{j=1}^{g_{n'}} c_{n'}^j(t) \int d^3r \varphi_n^{i*}(\vec{r}) \varphi_{n'}^j(\vec{r})$$

$$\text{czyli } \langle \varphi_n^i | \psi(t) \rangle = \sum_{n'} \sum_{j=1}^{g_{n'}} c_{n'}^j(t) \underbrace{\langle \varphi_n^i | \varphi_{n'}^j \rangle}_{\delta_{nn'} \delta_{ij}} = c_n^i(t)$$

Zatem

$$P(\lambda_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i(t_0)|^2$$

Prawdopodobieństwo $P(\lambda_n)$ wyraża się przez (sumę) kwadratów modułów współczynników wkładu funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t_0)$ w bazie funkcji własnych operatora \hat{O} .

Zauważmy, że $P(\lambda_n) \leq 1$, bo z warunku normowania ψ mamy:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle &= \int d^3r \sum_{n, n'} \sum_{i=1}^{g_n} \sum_{j=1}^{g_{n'}} c_n^i(t_0)^* c_{n'}^j(t_0) \varphi_n^{i*}(\vec{r}) \varphi_{n'}^j(\vec{r}) = \\ &= \sum_{n, n'} \sum_{i=1}^{g_n} \sum_{j=1}^{g_{n'}} c_n^i(t_0)^* c_{n'}^j(t_0) \underbrace{\langle \varphi_n^i | \varphi_{n'}^j \rangle}_{\delta_{nn'} \delta_{ij}} = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i(t_0)|^2 \geq P(\lambda_n) \end{aligned}$$

2° Przypadek widma ciągłego

$$\hat{O} \varphi_\lambda(\vec{r}) = \lambda \varphi_\lambda(\vec{r})$$

Ponieważ \hat{O} jest op. hermitowskim, zatem $\lambda \in \mathbb{R}$ oraz

$$\langle \varphi_\lambda | \varphi_{\lambda'} \rangle = 0 \quad \text{dla } \lambda \neq \lambda'$$

Funkcje φ_λ tworzą więc pełną ortogonalną bazę, w której można rozwinąć funkcję falową $\Psi(\vec{r}, t)$:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \varphi_\lambda(\vec{r})$$

Żądamy aby spełniona była analogiczna relacja jak dla przypadku widma dyskretnego:

$$c(\lambda, t) = \langle \varphi_\lambda | \Psi(t) \rangle$$

czyli

$$\begin{aligned} c(\lambda', t) &= \int d^3r \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) = \langle \varphi_{\lambda'} | \Psi(t) \rangle = \\ &= \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \int d^3r \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \varphi_\lambda(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$c(\lambda', t) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \langle \varphi_{\lambda'} | \varphi_\lambda \rangle$$

Aby powyższe równie było spełnione, oraz aby spełnionym był warunek ortogonalności funkcji φ_λ : $\langle \varphi_\lambda | \varphi_{\lambda'} \rangle = 0$ dla $\lambda \neq \lambda'$ musi zachodzić: $\langle \varphi_\lambda | \varphi_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda')$ - delta Diraca

$\delta(\lambda)$ jest funkcją uogólnioną (dystribucją)

Niektóre własności funkcji δ :

(18a)

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & ; x \neq 0 \\ \infty & ; x = 0 \end{cases} \quad \text{oraz} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$\int_a^b \delta(x) f(x) dx = \begin{cases} f(0) & \text{gd}y \quad x \in (a, b) \\ 0 & \text{gd}y \quad x \notin (a, b) \end{cases}$$

Funkcja δ można traktować jako granicę!

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\sin(ax)}{\pi x}$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2}$$

Ważna relacja:
$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk$$

Analogicznie można zdefiniować trójwymiarową deltę Diraca:

$$\delta(\vec{r}) = \delta(x) \delta(y) \delta(z)$$

o własnościach:

$$\int \delta(\vec{r}) d^3r = 1 \quad ; \quad \int \delta(\vec{r}) f(\vec{r}) d^3r = f(\vec{0})$$

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3k$$

Zatem r-nie

$$c(\lambda', t) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \langle \varphi_{\lambda'} | \varphi_{\lambda} \rangle = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \delta(\lambda - \lambda')$$

jest spełnione, bo

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \delta(\lambda - \lambda') = \left| \frac{x = \lambda - \lambda'}{dx = d\lambda} \right|_{\lambda_{\min} - \lambda'}^{\lambda_{\max} - \lambda'} = \int_{\lambda_{\min} - \lambda'}^{\lambda_{\max} - \lambda'} dx c(x + \lambda', t) \delta(x) = c(\lambda', t)$$

z własności funkcji δ .

Ponieważ widmo \hat{O} jest ciągłe zatem $|c(\lambda, t_0)|^2$ określa gęstość prawdopodobieństwa, że pomiar dokonany w chwili t_0 da wynik λ .

Zatem w przypadku widma ciągłego p-stwo zmierzenia wartości $\lambda \in (\lambda_1, \lambda_2)$ w chwili t_0 wynosi:

$$P(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} |c(\lambda, t_0)|^2 d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} |\langle \varphi_{\lambda} | \psi(t_0) \rangle|^2 d\lambda$$

gdzie $\psi(\vec{r}, t_0)$ jest funkcją falową opisującą stan cząstki.

Zauważmy, że unormowanie funkcji falowej oznacza, że:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle = \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t_0) \psi(\vec{r}, t_0) = \\ &= \int d\vec{r} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda' c^*(\lambda', t) \varphi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda c(\lambda, t) \varphi_{\lambda}(\vec{r}) = \\ &= \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda' c^*(\lambda', t) c(\lambda, t) \underbrace{\langle \varphi_{\lambda'} | \varphi_{\lambda} \rangle}_{\delta(\lambda - \lambda')} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} d\lambda |c(\lambda, t_0)|^2 \end{aligned}$$

Zatem $P(\lambda_1, \lambda_2) \leq 1$

Jeżeli w wyniku pomiaru wielkości fizycznej otrzymaliśmy wartość λ , to w tym momencie otrzymaliśmy dodatkową informację o cząstce.

Dlatego w momencie dokonania pomiaru funkcja falowa ulega modyfikacji. Ta modyfikacja nazywa się redukcją funkcji falowej

10 W przypadku widma dyskretnego:

$$\hat{O} \psi_n^i(\vec{r}) = \lambda_n \psi_n^i(\vec{r}) ; \quad i = 1, 2, \dots, g_n$$

$$\langle \psi_n^i | \psi_{n'}^j \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ij}$$

dokonanie pomiaru wielkości λ_n powoduje, że funkcja falowa ulega następującej modyfikacji (redukcji):

$$\psi(\vec{r}, t_0) = \sum_m \sum_{i=1}^{g_m} c_m^i(t_0) \psi_m^i(\vec{r}) \Rightarrow \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i(t_0) \psi_n^i(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r}, t_0)$$

gdzie $N = \sqrt{\sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i(t_0)|^2}$ zapewnia unormowanie funkcji $\tilde{\psi}(\vec{r}, t_0)$:

$$\langle \tilde{\psi}(t_0) | \tilde{\psi}(t_0) \rangle = 1$$

Zatem w chwili pomiaru funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t_0)$ przechodzi w $\tilde{\psi}(\vec{r}, t_0)$, takie że $\hat{O} \tilde{\psi}(\vec{r}, t_0) = \lambda_n \tilde{\psi}(\vec{r}, t_0)$

Jeżeli wartość własna λ_n nie jest zdegenerowana to wykonany pomiar determinuje funkcję falową $\tilde{\psi}(\vec{r}, t_0)$ z dokładnością do fazy: $\tilde{\psi}(\vec{r}, t_0) = e^{i\alpha} \psi_n(\vec{r})$

2° W przypadku widma ciągłego :

$$\hat{O} \varphi_\lambda(\vec{r}) = \lambda \varphi_\lambda(\vec{r})$$

$$\langle \varphi_\lambda | \varphi_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda')$$

możemy co najmniej stwierdzić, iż zmierzona wartość λ należy do pewnego przedziału : $(\lambda - \epsilon, \lambda + \epsilon)$, gdzie ϵ zależy od dokładności (zdolności rozdzielczej) aparatury pomiarowej.

Dokonywanie pomiaru i stwierdzenie że $\lambda \in (\lambda - \epsilon, \lambda + \epsilon)$ powoduje redukcję funkcji falowej :

$$\Psi(\vec{r}, t_0) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda' c(\lambda', t_0) \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \Rightarrow \frac{1}{N} \int_{\lambda - \epsilon}^{\lambda + \epsilon} d\lambda' c(\lambda', t_0) \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) = \tilde{\Psi}(\vec{r}, t_0)$$

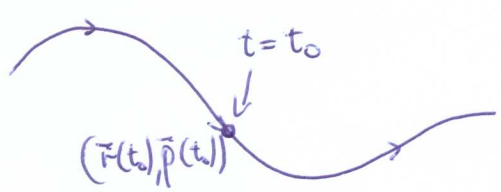
gdzie $N = \sqrt{\int_{\lambda - \epsilon}^{\lambda + \epsilon} d\lambda' |c(\lambda', t_0)|^2}$ zapewnia że :

$$\langle \tilde{\Psi}(t_0) | \tilde{\Psi}(t_0) \rangle = 1$$

Podsumowanie

Pomiar w mechanice klasycznej

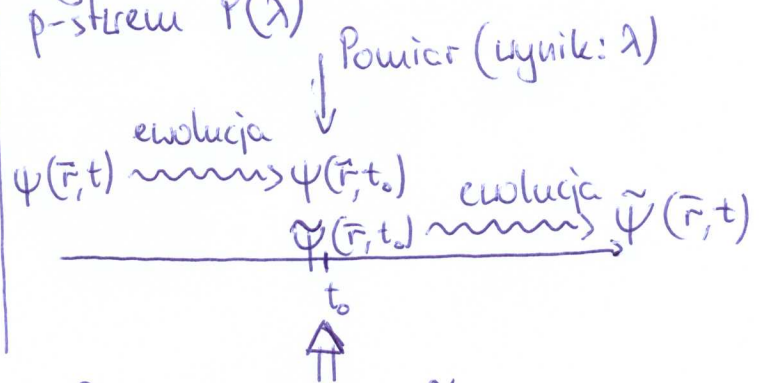
Idealny pomiar wielkości $O(\vec{r}(t), \vec{p}(t))$ w chwili t_0 daje wynik : $O(\vec{r}(t_0), \vec{p}(t_0))$



Ruch cząstki nie jest zaburzony

Pomiar w mechanice kwantowej

Pomiar wielkości fizycznej, której odpowiada operator \hat{O} daje w wyniku wartość własną λ z p-stresem $P(\lambda)$



Redukcja : $\Psi \Rightarrow \tilde{\Psi}$
Ruch cząstki zostaje zaburzony

Dalsze uwagi dotyczące operatorów

- 1) Dla danego operatora \hat{A} możemy zdefiniować operator \hat{A}^\dagger nazywany operatorem hermitowsko sprzężonym do \hat{A} :

Dla dowolnych ψ_1 i ψ_2 z p. Hilberta:

$$\langle \psi_1 | \hat{A}^\dagger | \psi_2 \rangle \stackrel{\text{df}}{=} \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle^*$$

Wniosek: operator hermitowski jest to taki operator, dla którego $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$

- 2) Operator \hat{A} nazywamy operatorem unitarym gdy zachodzi następująca relacja:

$$\hat{A} \hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{1}$$

Powyższą relację należy rozumieć w ten sposób, że dla każdej funkcji ψ należącej do p. Hilberta:

$$\hat{A} \hat{A}^\dagger \psi(\vec{r}) = \hat{A}^\dagger \hat{A} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

- 3) Niech $\hat{A} \psi(\vec{r}) = \psi'(\vec{r})$, gdzie \hat{A} jest dowolnym operatorem. Wtedy dla dowolnej funkcji ψ z p. Hilberta mamy:

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \psi \rangle &= \int d^3\vec{r} \psi'^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \left(\int d^3\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \psi'(\vec{r}) \right)^* = \\ &= \langle \psi | \psi' \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle \end{aligned}$$

Zatem $\langle \psi' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle$

- 4) Wielkość $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \stackrel{\text{ozn.}}{=} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \int d^3\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{A} \psi(\vec{r})$

nazywamy wartością oczekiwaną operatora \hat{A} w stanie opisanym funkcją ψ .

Jeżeli funkcja falowa w chwili t_0 wynosi $\psi(\vec{r}, t_0)$ i \hat{A} jest op. hermitowskim to $\langle \psi(t_0) | \hat{A} | \psi(t_0) \rangle$ ma sens średniej wartości otrzymanej w wyniku wielu pomiarów.

Sprawdzenie:

1) Przypadek widma dyskretnego

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{g_i} c_i^n \varphi_{\lambda_i}^n(\vec{r}) \quad - \text{ dla ustalonej chwili czasu: } t$$

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{O} \psi(\vec{r}, t) &= \\ &= \int d^3r \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{g_i} c_i^{n*} \varphi_{\lambda_i}^{n*}(\vec{r}) \hat{O} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{g_j} c_j^m \varphi_{\lambda_j}^m(\vec{r}) = \left| \hat{O} \varphi_{\lambda_j}^m(\vec{r}) = \lambda_j \varphi_{\lambda_j}^m(\vec{r}) \right| = \\ &= \int d^3r \sum_{i,j=1}^{\infty} \sum_{n,m=1}^{g_i, g_j} c_i^{n*} c_j^m \varphi_{\lambda_i}^{n*}(\vec{r}) \lambda_j \varphi_{\lambda_j}^m(\vec{r}) = \left| \langle \varphi_{\lambda_i}^n | \varphi_{\lambda_j}^m \rangle = \delta_{ij} \delta_{nm} \right| = \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{g_i} |c_i^n|^2 \lambda_i \end{aligned}$$

2) Przypadek widma ciągłego

$$\psi(\vec{r}, t) = \int_a^b d\lambda c(\lambda) \varphi_{\lambda}(\vec{r}) \quad - \text{ dla ustalonej chwili czasu: } t$$

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{O} \psi(\vec{r}, t) &= \\ &= \int d^3r \int_a^b d\lambda \int_a^b d\lambda' c(\lambda)^* \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \hat{O} c(\lambda') \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) = \left| \hat{O} \varphi_{\lambda}(\vec{r}) = \lambda \varphi_{\lambda}(\vec{r}) \right| = \\ &= \int_a^b d\lambda \int_a^b d\lambda' c^*(\lambda) c(\lambda') \int d^3r \varphi_{\lambda}^*(\vec{r}) \varphi_{\lambda'}(\vec{r}) \lambda' = \left| \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda') \right| \\ &= \int_a^b d\lambda \int_a^b d\lambda' c^*(\lambda) c(\lambda') \delta(\lambda - \lambda') \lambda' = \int_a^b d\lambda |c(\lambda)|^2 \lambda \end{aligned}$$

Zatem w obu przypadkach wielkość ~~...~~ $\langle \hat{O} \rangle_{\psi(t)}$

daje średnią z wielu pomiarów wielkości fizycznej związanej z operatorem \hat{O} .

Oczywiście wartość ~~...~~ ^{oczekiwana} operatora można wyznaczyć również dla operatorów, które nie są hermitowskie. Wtedy wartość średnia może być uogólnioną liczbą zespoloną.

5) Miarę rozrzutu wartości własnych wokół wartości oczekiwanej $\langle \hat{A} \rangle_\psi$ jest średnie odchylenie kwadratowe (ang. root-mean-square deviation):

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi}$$

Jeżeli \hat{A} jest op. hermitowskim odpowiadającym pewnej wielkości fizycznej, a $\psi(\vec{r}, t_0)$ funkcję falową w chwili t_0 to to:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)})^2 \rangle_{\psi(t_0)}}$$

mierny rozrzut wartości otrzymanych w pomiarach wielkości fizycznej.

Zauważmy, że jeżeli $\hat{A} \psi(\vec{r}, t_0) = \lambda \psi(\vec{r}, t_0)$, czyli wykonany pomiar da wynik λ z p-stwem $P(\lambda) = 1$, to:

$$\begin{aligned} \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)})^2 \rangle &= \langle (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)} + \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)}^2) \rangle = \\ &= \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} - 2\langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)}^2 + \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)}^2 = \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ale } \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)} &= \lambda \quad \text{oraz} \quad \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t_0) \hat{A} \hat{A} \psi(\vec{r}, t_0) = \\ &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t_0) \hat{A} \lambda \psi(\vec{r}, t_0) = \lambda^2 \int d^3r |\psi(\vec{r}, t_0)|^2 = \lambda^2 \end{aligned}$$

Zatem $\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)})^2 \rangle = \lambda^2 - \lambda^2 = 0$

W przypadku gdy $\psi(\vec{r}, t_0)$ jest funkcją własną \hat{A} wtedy

$$\Delta A = 0$$

c) Operatory \hat{A} i \hat{B} nazywamy przemiennymi gdy dla każdej funkcji φ z przestrzeni Hilberta zachodzi :

$$\hat{A} \hat{B} \varphi(\vec{r}) = \hat{B} \hat{A} \varphi(\vec{r})$$

czyli $(\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}) \varphi(\vec{r}) = 0$

Oznaczenie : $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}$

Zatem gdy \hat{A} i \hat{B} są przemienne to $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

Gdy \hat{A} i \hat{B} nie są przemienne to $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$.

Oznacza to, że istnieje φ , takie że :

$$[\hat{A}, \hat{B}] \varphi(\vec{r}) \neq 0$$

Wielkość $[\hat{A}, \hat{B}]$ nazywamy komutatorem

Komutator ten jest operatorem.

Terminologia : Jeżeli $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ to mówimy, że \hat{A} i \hat{B} komutują ze sobą.

W przeciwnym wypadku \hat{A} i \hat{B} ze sobą nie komutują.

Własności komutatora :

- 1^o $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] ;$ 1^a $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] ;$
- 2^o $[\hat{A} \hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} \hat{B} \hat{C} - \hat{C} \hat{A} \hat{B} = \hat{A} \hat{B} \hat{C} - \hat{A} \hat{C} \hat{B} + \hat{A} \hat{C} \hat{B} - \hat{C} \hat{A} \hat{B} =$
 $= \hat{A} (\hat{B} \hat{C} - \hat{C} \hat{B}) + (\hat{A} \hat{C} - \hat{C} \hat{A}) \hat{B} = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}$
- 3^o $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ - tożsamość Jacobiego

Niech \hat{A} i \hat{B} będą operatorami hermitowskimi.
 Jeżeli $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ to \hat{A} i \hat{B} mają wspólne funkcje własne.

Dowód

Niech $\hat{A} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = \lambda_a \psi_{\lambda_a}(\vec{r})$
 oraz $\hat{B} \psi_{\lambda_b}(\vec{r}) = \lambda_b \psi_{\lambda_b}(\vec{r})$

1° Rozważmy przypadek gdy λ_a i λ_b są nie zdegenerowane

$\hat{A} \hat{B} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = \hat{B} \hat{A} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = \hat{B} \lambda_a \psi_{\lambda_a}(\vec{r})$
 czyli $\hat{A}(\hat{B} \psi_{\lambda_a}(\vec{r})) = \lambda_a (\hat{B} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}))$

Zatem $\hat{B} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = \tilde{\psi}_{\lambda_a}(\vec{r})$ jest funkcją własną \hat{A} odpowiadającą wartości własnej λ_a .

Z drugiej strony $\hat{A} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = \lambda_a \psi_{\lambda_a}(\vec{r})$ zatem jeżeli λ_a jest nie zdegenerowane to $\tilde{\psi}_{\lambda_a}(\vec{r})$ musi być proporcjonalne do $\psi_{\lambda_a}(\vec{r})$: $\tilde{\psi}_{\lambda_a}(\vec{r}) = \hat{B} \psi_{\lambda_a}(\vec{r}) = b \psi_{\lambda_a}(\vec{r})$; $b \in \mathbb{C}$ - stała.

To jednak oznacza, że $\psi_{\lambda_a}(\vec{r})$ jest funkcją własną \hat{B} , czyli $b \in \mathbb{R}$ oraz b musi odpowiadać którejś z wartości własnych λ_b .

Zatem jeśli λ_a są nie zdegenerowane to każda funkcja własna ψ_{λ_a} jest jednocześnie funkcją własną \hat{B} .

Przeprowadzając to rozumowanie dla λ_b i ψ_{λ_b} stwierdzamy, że jeżeli λ_b jest nie zdegenerowane to każda funkcja ψ_{λ_b} jest jednocześnie funkcją własną operatora \hat{A} .

2° Niech λ_a będzie zdegenerowana m -krotnie: $\hat{B} \psi_{\lambda_a}^i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m \alpha_{in} \psi_{\lambda_a}^i(\vec{r})$; $\alpha_{in} \in \mathbb{C}$

Obliczmy

$$\langle \varphi_{\lambda_a}^{n'} | \hat{B} | \varphi_{\lambda_a}^n \rangle = \sum_{i=1}^m \alpha_{in} \langle \varphi_{\lambda_a}^{n'} | \varphi_{\lambda_a}^i \rangle = \alpha_{n'n}$$

Ponieważ \hat{B} jest op. hermitowskim ($\hat{B}^\dagger = \hat{B}$) zatem $\alpha_{nn'} = \alpha_{n'n}^*$

Zatem macierz α o wymiarze $m \times m$ jest hermitowska: $\alpha^\dagger = \alpha$

i posiada m wektorów własnych:

$$\alpha \vec{c}_i = b_i \vec{c}_i, \text{ czyli } \sum_{j=1}^m \alpha_{kj} c_{ji} = b_i c_{ki}, \quad \vec{c}_i = \begin{bmatrix} c_{1i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{bmatrix}, \quad |\vec{c}_i| = 1$$

Zdefiniujemy nowe funkcje: (*) $\tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m c_{in} \varphi_{\lambda_a}^i(\vec{r})$, $n=1,2,\dots$

Funkcje $\tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n$ są unormowane $\langle \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^{n'} | \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n \rangle = \delta_{nn'}$, bo $|\vec{c}_i| = 1$

Ponadto zachodzi: $\hat{A} \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m c_{in} \hat{A} \varphi_{\lambda_a}^i(\vec{r}) = \lambda_a \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r})$

oraz

$$\begin{aligned} \hat{B} \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^m c_{in} \hat{B} \varphi_{\lambda_a}^i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m c_{in} \alpha_{ji} \varphi_{\lambda_a}^j(\vec{r}) = \\ &= \sum_{j=1}^m b_n c_{jn} \varphi_{\lambda_a}^j(\vec{r}) = b_n \tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r}) \end{aligned}$$

Czyli kombinacje liniowe postaci (*) definiują funkcje własne \hat{B} o wart. własnych b_n . Zatem $\tilde{\varphi}_{\lambda_a}^n(\vec{r}) = \varphi_{\lambda_b}^n(\vec{r})$, gdzie $\lambda_b = b_n$.

Porównując to rozumowanie dla $\hat{A} \varphi_{\lambda_b}^n(\vec{r})$ wykazaliśmy, że zawsze można wybrać bazę funkcji własnych \hat{A} w ten sposób aby była jednocześnie bazą funkcji własnych \hat{B} , jeśli tylko $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

c.b.d.

Wniosek

→ Jeśli \hat{A} i \hat{B} komutują to możemy wybrać funkcje własne w ten sposób aby były numerowane wartościami własnymi operatorów \hat{A} i \hat{B} :

$$\begin{cases} \hat{A} \varphi_{\lambda_a \lambda_b}(\vec{r}) = \lambda_a \varphi_{\lambda_a \lambda_b}(\vec{r}) \\ \hat{B} \varphi_{\lambda_a \lambda_b}(\vec{r}) = \lambda_b \varphi_{\lambda_a \lambda_b}(\vec{r}) \end{cases}$$

(22a)

2) Zupełny zespół obserwabli komutujących

Terminologia: Obserwabla - operator hermitowski odpowiadający mieralnej wielkości fizycznej.
- mieralna wielkość fizyczna.

$$\text{Niech } \hat{A} \varphi_n^i(\vec{r}) = a_n \varphi_n^i(\vec{r}) ; i=1, 2, \dots, g_n^a$$

Jeżeli $g_n^a > 1$ to wykonując pomiar obserwabli A z wynikiem a_n nie otrzymujemy pełnej informacji o stanie cząstki (tzn. pełnej informacji o funkcji falowej), bo funkcja falowa po pomiarze może być dowolną kombinacją liniową funkcji własnych odpowiadających a_n :

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}, t_0) = \sum_{i=1}^{g_n^a} c_n^i(t_0) \varphi_n^i(\vec{r}) ; \sum_{i=1}^{g_n^a} |c_n^i(t_0)|^2 = 1$$

Jeżeli jednak istnieje inna obserwabla \hat{B} , taka że $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, to wykonując równocześnie pomiar B z wynikiem b_n otrzymujemy dodatkową informację o funkcji falowej.

$$\text{Niech } \hat{B} \varphi_n^j(\vec{r}) = b_n \varphi_n^j(\vec{r}) ; j=1, 2, \dots, g_n^b$$

wtedy równoczesny pomiar A i B z wynikiem a_n i b_n powoduje, że po pomiarze funkcja falowa ma postać:

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{\min(g_n^a, g_n^b)} c_n^i(t_0) \varphi_n^i(\vec{r}) ; \sum_{i=1}^{\min(g_n^a, g_n^b)} |c_n^i(t_0)|^2 = 1$$

Jeżeli $\min(g_n^a, g_n^b) = 1$ to funkcja falowa jest po pomiarze jednoznacznie wyznaczona (z dokładnością do fazy).

Jeśli $\min(g_n^a, g_n^b) > 1$ to procedurę możemy kontynuować dotychczasowe kolejne operatory: \hat{C}, \hat{D}, \dots takie że:

$$[\hat{A}, \hat{C}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{D}] = [\hat{B}, \hat{D}] = [\hat{C}, \hat{D}] = \dots = 0$$

aż do momentu kiedy równoczesny pomiar tych wielkości wyznaczy jednoznacznie funkcję falową (z dokładnością do fazy).

Minimalny zestaw takich obserwabli nazywamy zupelnym zestawem obserwabli komutujących.

Zatem stan cząstki (stan układu kwantowego) będzie po pomiarze u pełni wyznaczony tylko wtedy gdy pomiar dotyczy zupelnego zestawu obserwabli komutujących.

Zwierzony zestaw wartości: $\{a_n, b_n, c_n, d_n, \dots\}$

wyznacza stan układu kwantowego (z dokładnością do fazy), czyli

$$\tilde{\Psi}_{a_n b_n \dots}(\vec{r}, t_0)$$

$$\hat{A} \tilde{\Psi}_{a_n b_n \dots}(\vec{r}, t_0) = a_n \tilde{\Psi}_{a_n b_n \dots}(\vec{r}, t_0)$$

$$\hat{B} \tilde{\Psi}_{a_n b_n \dots}(\vec{r}, t_0) = b_n \tilde{\Psi}_{a_n b_n \dots}(\vec{r}, t_0)$$

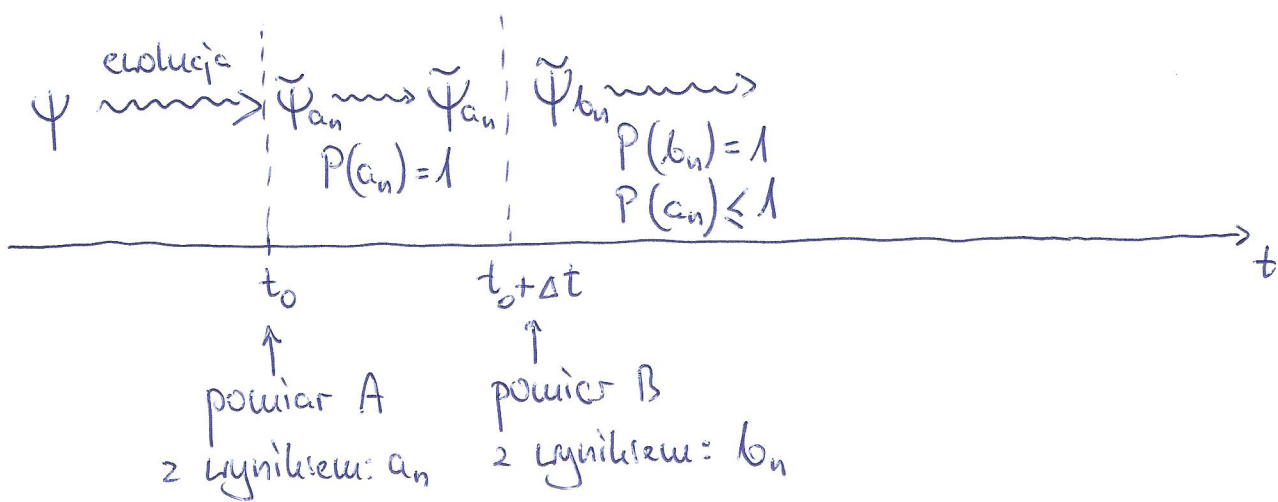
⋮

7) Observable nieprzemienne

Zauważmy, że jeśli $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ to wykonanie pomiaru wielkości B po pomiarze A nie zabiera informacji o A (i na odwrót).

W przypadku kiedy \hat{A} i \hat{B} nie komutują ze sobą:
 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ to w ogólności wykonanie pomiaru wielkości B zabiera informację o wielkości A (i na odwrót).

To znaczy:



Jest tak dlatego ponieważ $\tilde{\Psi}_{b_n}$ nie jest w ogólności funkcją własną \hat{A} , oraz $\tilde{\Psi}_{a_n}$ nie jest w ogólności funkcją własną \hat{B} .

Uwaga: "w ogólności" oznacza, że może istnieć szczególna wartość własna a_n i b_n , dla której \hat{A} i \hat{B} mają wspólną funkcję własną.

W przypadku gdy $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ możemy co najwyżej przygotować stan układu kwantowego w taki sposób aby zminimalizować wartość wielkości A i B wokół wartości oczekiwanej.

Rozważmy przypadek gdy: $[\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha$; $\alpha \in \mathbb{R}$

Niech ψ będzie funkcją falową oraz oznaczmy wartości oczekiwane w pewnej chwili t_0 :

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi(t_0)} = A_0 ; \quad \langle \hat{B} \rangle_{\psi(t_0)} = B_0$$

Wprowadźmy operatory: $\hat{\tilde{A}} = \hat{A} - A_0$; $\hat{\tilde{B}} = \hat{B} - B_0$

Zauważmy że $\hat{\tilde{A}}^\dagger = \hat{\tilde{A}}$ i $\hat{\tilde{B}}^\dagger = \hat{\tilde{B}}$ oraz $[\hat{\tilde{A}}, \hat{\tilde{B}}] = i\alpha$

$$\text{bo } [\hat{\tilde{A}}, \hat{\tilde{B}}] = [\hat{A} - A_0, \hat{B} - B_0] = [\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, B_0] - [A_0, \hat{B}] - [A_0, B_0] \\ = \underset{0}{[\hat{A}, \hat{B}]} = i\alpha$$

Niech $\psi_\beta(\vec{r}) = (\hat{\tilde{A}} + i\beta \hat{\tilde{B}}) \psi(\vec{r}, t_0)$; gdzie $\beta \in \mathbb{R}$

Wtedy własność z str 13

$$0 \leq \langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle \stackrel{\downarrow}{=} \langle \psi(t_0) | (\hat{\tilde{A}} + i\beta \hat{\tilde{B}})^\dagger (\hat{\tilde{A}} + i\beta \hat{\tilde{B}}) | \psi(t_0) \rangle = \\ = \langle \psi(t_0) | (\hat{\tilde{A}}^\dagger \hat{\tilde{A}} - i\beta \hat{\tilde{B}}^\dagger \hat{\tilde{A}} + i\beta \hat{\tilde{A}}^\dagger \hat{\tilde{B}} + \beta^2 \hat{\tilde{B}}^\dagger \hat{\tilde{B}}) | \psi(t_0) \rangle$$

Ponieważ skorzystaliśmy z następujących własności, które wynikają bezpośrednio z definicji sprzężenia hermitowskiego operatorów liniowych:

- 1) $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$
- 2) $z^\dagger = z^*$ dla $z \in \mathbb{C}$

dla dowodu 1) wystarczy u definicji sprzężenia hermitowskiego rozciągnąć operator, który jest sumą dwóch operatorów.
dla dowodu 2) wystarczy rozciągnąć operator, który jest liczbą.

Zatem mamy:

$$\langle \psi(t_0) | (\hat{A}^2 + i\beta [\hat{A}, \hat{B}] + \beta^2 \hat{B}^2) | \psi(t_0) \rangle \geq 0$$

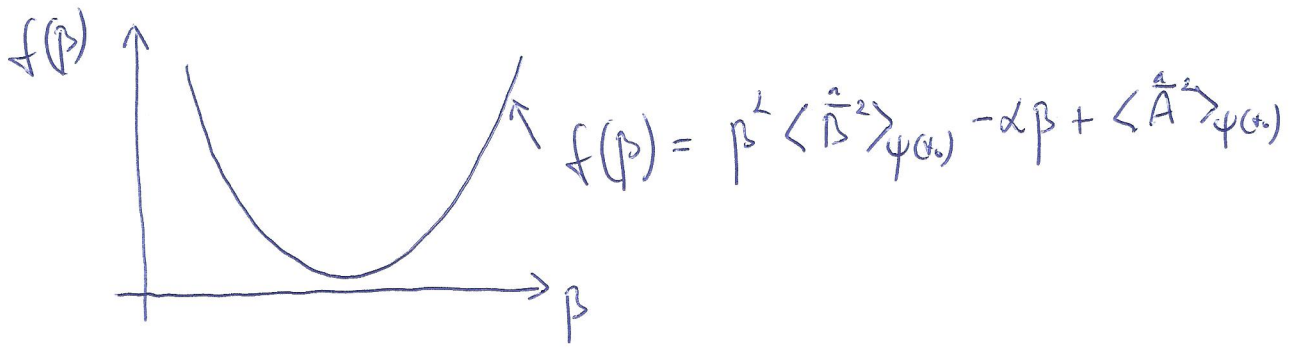
gdzie skonstruujemy 2 fałszywa, że $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ i $\hat{B}^\dagger = \hat{B}$, czyli również $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ i $\hat{B}^\dagger = \hat{B}$.

$$(*) \quad \beta^2 \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} - \alpha \beta + \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \geq 0$$

 dla $\beta \in \mathbb{R}$

Nierówność (*) musi być spełniona dla dowolnego β ,

- co oznacza że: 1) $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} > 0$
- 2) $\alpha^2 - 4 \langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \leq 0$



Warunek 1) jest spełniony, chyba że $\psi(\vec{r}, t_0)$ jest funkcją własną \hat{B} . Jeżeli bowiem rozwiniemy $\psi(\vec{r}, t_0)$ w bazie funkcji własnych \hat{B} :

- a) $\psi(\vec{r}, t_0) = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i(t_0) \varphi_n^i(\vec{r})$ - dla widma dyskretnego
- b) $\psi(\vec{r}, t_0) = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} db c(b, t_0) \varphi_b(\vec{r})$ - dla widma ciągłego

gdzie $\hat{B} \varphi_n^i(\vec{r}) = b_n \varphi_n^i(\vec{r})$ albo $\hat{B} \varphi_b(\vec{r}) = b \varphi_b(\vec{r})$,
to $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} = \langle (\hat{B} - B_0)^2 \rangle_{\psi(t_0)}$ możemy zapisać jako:

$$a) \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} = \sum_u \sum_{i=1}^{g_u} (b_u - \beta_0)^2 |c_u^i(t_0)|^2$$

$$b) \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} = \int_{b_{min}}^{b_{max}} db (b - \beta_0)^2 |c(b, t_0)|^2$$

gdzie skorzystaliśmy z faktu, że jeśli $\hat{B} \varphi_u^i(\vec{r}) = (b_u - \beta_0) \varphi_u^i(\vec{r})$ albo $\hat{B} \varphi_b(\vec{r}) = (b - \beta_0) \varphi_b(\vec{r})$ to:

$$\begin{cases} \hat{B}^2 \varphi_u^i(\vec{r}) = (b_u - \beta_0)^2 \varphi_u^i(\vec{r}) \\ \hat{B}^2 \varphi_b(\vec{r}) = (b - \beta_0)^2 \varphi_b(\vec{r}) \end{cases}$$

Z postaci a) i b) wynika, że $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \geq 0$, przy czym równość zachodzi tylko w przypadku gdy $\psi(\vec{r}, t_0)$ jest funkcją własną \hat{B} .

W innych przypadkach: $\langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} > 0$

Warunek 2) oznacza natomiast, że

$$\langle \hat{A}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \langle \hat{B}^2 \rangle_{\psi(t_0)} \geq \frac{\alpha^2}{4}$$

czyli



$$\langle (\hat{A} - A_0)^2 \rangle_{\psi(t_0)} \langle (\hat{B} - \beta_0)^2 \rangle_{\psi(t_0)} \geq \frac{\alpha^2}{4}$$

co daje warunek na iloczyn średnich odchyleń kwadratowych w stanie reprezentowanym funkcją falową $\psi(\vec{r}, t_0)$:

$$(*) \quad \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{|\alpha|}{2}$$

zasada nieoznaczoności
Heisenberga

gdzie

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\hat{A} - A_0)^2 \rangle_{\psi(t_0)}}$$

$$\Delta B = \sqrt{\langle (\hat{B} - \beta_0)^2 \rangle_{\psi(t_0)}}$$

Uwagi

1) nierówność (10) daje ograniczenie na iloczyn średnich odchyłek kwadratowych niekomutujących obserwabli:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha, \alpha \in \mathbb{R}$$

przy założeniu, że $\psi(\vec{r}, t_0)$ nie jest funkcją własną \hat{A} albo \hat{B} (wtedy bierzemy albo $\Delta A = 0$ albo $\Delta B = 0$).

2) Istnieje funkcja falowa $\psi(\vec{r}, t_0)$, dla której:

$$\Delta A \cdot \Delta B = \frac{|\alpha|}{2}$$

czyli iloczyn średnich odchyłek kwadratowych jest minimalny.

Przykłady operatorów wielkości fizycznych (obserwabli)

1) Operator pędu

$$\begin{cases} \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

zatem $\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

a) Funkcje własne i wartości własne:

$$\begin{cases} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \hbar k_x e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \hbar k_y e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \hbar k_z e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{cases}$$

czyli $\hat{\vec{p}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, gdzie $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Operatory $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ mają widmo ciągłe.

Funkcje własne są postaci:

$$\psi_{p_x p_y p_z}(\vec{r}) = \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = N e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}}$$

Stała N może być wyznaczona z warunkiem:

$$\langle \psi_{\vec{p}} | \psi_{\vec{p}'} \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}') = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z)$$

$$\langle \psi_{\vec{p}} | \psi_{\vec{p}'} \rangle = \int d^3r N^* e^{-i\frac{\vec{p}' \cdot \vec{r}}{\hbar}} N e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}} = \left\{ \begin{array}{l} \tilde{x} = x/\hbar \\ \tilde{y} = y/\hbar \\ \tilde{z} = z/\hbar \end{array} \right\} =$$

$$= |N|^2 \hbar^3 \int d^3\tilde{r} e^{i(\vec{p}' - \vec{p}) \cdot \tilde{\vec{r}}} = |N|^2 \hbar^3 (2\pi)^3 \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

Zatem $(2\pi\hbar)^3 |N|^2 = 1$ czyli z dokładnością do dowolnego czynnika fazowego mamy:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}}$$

Funkcje własne $\psi_{\vec{p}}$ są niestacjalne: $\|\psi_{\vec{p}}\| = \infty$, tzn. nie należą do \mathcal{P} Hilberta.

Stanowią jednak użyteczny baz do wyrażenia funkcji

falowej:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3p c(\vec{p}, t) \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}}$$

Współczynniki $c(\vec{p}, t)$ otrzymujemy zatem jako transformację Fouriera funkcji $\psi(\vec{r}, t)$.

b) Hermitowskość operatorów: $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$

Rozważmy wielkość $\langle \varphi | \hat{p}_x | \psi \rangle$ gdzie φ i ψ należą do p. Hilberta: $\|\varphi\|, \|\psi\| < \infty$. Wtedy:

$$\langle \varphi | \hat{p}_x | \psi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dy dz \left[\varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Big|_{x \rightarrow -\infty}^{x \rightarrow +\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi^*(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) \right]$$

Ponieważ funkcje φ i ψ są normalizowane zatem

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \varphi(\vec{r}) = \lim_{x \rightarrow \pm \infty} \psi(\vec{r}) = 0.$$

Stąd mamy:

$$\langle \varphi | \hat{p}_x | \psi \rangle = - \int d^3r \psi(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi^*(\vec{r}) =$$

$$= \left(\int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}) \right)^* = \langle \psi | \hat{p}_x | \varphi \rangle^*$$

Zatem operator \hat{p}_x jest hermitowski.

Analogicznie pokazujemy się, że \hat{p}_y i \hat{p}_z są hermitowskie

Zauważmy ponadto, że

$$\begin{cases} \hat{p}_x \hat{p}_y \varphi(\vec{r}) = \hat{p}_y \hat{p}_x \varphi(\vec{r}) \\ \hat{p}_x \hat{p}_z \varphi(\vec{r}) = \hat{p}_z \hat{p}_x \varphi(\vec{r}) \\ \hat{p}_y \hat{p}_z \varphi(\vec{r}) = \hat{p}_z \hat{p}_y \varphi(\vec{r}) \end{cases}$$

dla dowolnej funkcji φ z p. Hilberta. Oznacza to, że

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0$$

i dlatego operatory te mają wspólne funkcje własne.

2) Operator potężenia

$$\begin{cases} \hat{x} \varphi(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} x \varphi(\vec{r}) \\ \hat{y} \varphi(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} y \varphi(\vec{r}) \\ \hat{z} \varphi(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} z \varphi(\vec{r}) \end{cases}$$

gdzie φ jest elementem p. Hilberta.

Czyli $\vec{r} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$

a) Funkcje własne i wartości własne

$$\begin{cases} \hat{x} \delta(x-x_0) = x_0 \delta(x-x_0) \\ \hat{y} \delta(y-y_0) = y_0 \delta(y-y_0) \\ \hat{z} \delta(z-z_0) = z_0 \delta(z-z_0) \end{cases}$$

Zatem operatory $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ mają widmo ciągłe, a ich funkcje własne są postaci:

$$\varphi_{x_0 y_0 z_0}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \delta(x-x_0) \delta(y-y_0) \delta(z-z_0) = \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$$

Spełniony jest wtedy warunek:

$$\langle \varphi_{\vec{r}_0} | \varphi_{\vec{r}'_0} \rangle = \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}'_0)$$

$$\text{bo } \langle \varphi_{\vec{r}_0} | \varphi_{\vec{r}'_0} \rangle = \int d^3r \delta(\vec{r}-\vec{r}_0) \delta(\vec{r}-\vec{r}'_0) = \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}'_0)$$

Funkcje własne $\varphi_{\vec{r}_0}$ są niestacjalne: $\|\varphi_{\vec{r}_0}\| = \infty$, tzn. nie należą do p. Hilberta.

Rozwinięcie funkcji falowej w bazie funkcji $\varphi_{\vec{r}_0}$ ma postać:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}_0 c(\vec{r}_0, t) \delta(\vec{r}-\vec{r}_0) = c(\vec{r}, t)$$

Zatem funkcja falowa jest równa współczynnikowi rozwinięcia w bazie funkcji własnych operatorów: $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$.

b) Hermitowskość operatorów: $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$

Dla dowolnych φ i ψ z p. Hilberta zachodzi:

$$\langle \varphi | \hat{x} | \psi \rangle = \int d\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \hat{x} \psi(\vec{r}) = \left(\int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) \hat{x} \varphi(\vec{r}) \right)^* = \langle \psi | \hat{x} | \varphi \rangle^*$$

zatem \hat{x} (oraz \hat{y} i \hat{z}) ss hermitowskie.

W oczywisty sposób zachodzi również:

$$[\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{y}, \hat{z}] = [\hat{x}, \hat{z}] = 0$$

i dlatego operatory $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ mają wspólne funkcje własne.

c) Relacje komutacyjne między operatorami położenia i pędu.

Niech φ należą do p. Hilberta, wtedy

$$\hat{p}_x \hat{x} \varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \varphi(\vec{r}) + x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi(\vec{r}) = -i\hbar \varphi(\vec{r}) + \hat{x} \hat{p}_x \varphi(\vec{r})$$

czyli $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$

To oznacza, że \hat{x} i \hat{p}_x nie mają wspólnych funkcji własnych i zachodzi:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Analogicznie można pokazać, że $[\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$ i zachodzą relacje:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}$$

Zauważmy jednak, że operatory odpowiadające wzajemnym składowym położenia i pędu komutują, zatem mają wspólne funkcje własne, np. $[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$

Funkcja: $\varphi_{x_0 p_y}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \delta(x-x_0) e^{i \frac{p_y \cdot y}{\hbar}} f(z)$ jest f. własną \hat{x} i \hat{p}_y

Uwaga

Wzając operatory pędu i położenia możemy skonstruować dowolny operator wielkości fizycznej.

Niech $O(\vec{r}, \vec{p})$ będzie wielkością fizyczną, wtedy:

$\hat{O} = O(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ jest szukany operator.

Powyższy przepis jest niejednoznaczny w przypadku gdy

$O(\vec{r}, \vec{p})$ zawiera czony xp_x, yp_y , lub zp_z .

W takim przypadku należy przy konstrukcji \hat{O} użyć wyrażeń zszytyzowanych:

$$\begin{cases} xp_x & \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{x} \hat{p}_x + \hat{p}_x \hat{x}) \\ yp_y & \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{y} \hat{p}_y + \hat{p}_y \hat{y}) \\ zp_z & \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{z} \hat{p}_z + \hat{p}_z \hat{z}) \end{cases}$$

3) Funkcja Hamiltona i Hamiltonian

W mechanice klasycznej funkcja Hamiltona dla pojedynczej cząstki ~~poruszającej się~~ poruszającej się w potencjale V :

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

ma sens energii całkowitej cząstki.

Odpowiadający jej operator:

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

nazywamy Hamiltonianem.

Dygresja:

Przez funkcję operatora: $f(\hat{A})$ rozumieemy operator \hat{f} utworzony z wartości i reguł funkcji f .

To znaczy, jeśli: $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=0} x^n$

to $f(\hat{A}) = \hat{f} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=0} \hat{A}^n$

Przykład: $e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{1}{2} \hat{A}^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n$

Z konstrukcji Hamiltonianu wynika że jeśli $V(\vec{r})$ jest rzeczywiste to Hamiltonian jest op. hermitowskim: $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$

W zależności od postaci operatora $\hat{V} = V(\vec{r})$ Hamiltonian może mieć widmo ciągłe, dyskretne lub zarówno dyskretne i ~~ciągłe~~ ciągłe, tzn.

$$\hat{H} \varphi_n(\vec{r}) = E_n \varphi_n(\vec{r}) ; \text{ dla } E_n \leq E_{\max}$$

$$\hat{H} \varphi_E(\vec{r}) = E \varphi_E(\vec{r}) ; \text{ dla } E > E_{\max}$$

w takim przypadku rozwiązanie funkcji falowej w tej bazie ma postać:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\vec{r}) + \int_{E_{\max}}^{\infty} dE c(E, t) \varphi_E(\vec{r})$$

W ogólności jeżeli \hat{V} zależy od czasu, to Hamiltonian też jest funkcją czasu:

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

Operator $\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$ nazywamy operatorem energii kinetycznej.

Operator \hat{T} ma widmo ciągłe i jego funkcje własne pokrywają się z funkcjami własnymi operatorów: $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$

$$\hat{T} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} = \frac{p^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$

Operator $\hat{V} = V(\hat{\mathbf{r}})$ nazywamy operatorem energii potencjalnej

Operator \hat{V} ma widmo ciągłe i jego funkcje własne pokrywają się z funkcjami własnymi operatorów: $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$

$$\hat{V} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = V(\vec{r}_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$$

Związek pomiędzy mechaniką klasyczną i kwantową

Rozważmy wartość oczekiwaną operatora \hat{A} reprezentującego pewną wielkość fizyczną A .

Wyznaczymy $\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)}$, gdzie $\psi(\vec{r}, t)$ jest funkcją falową spełniającą r-nie Schrödingera:

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

Wtedy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} &= \frac{d}{dt} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) = \\ &= \int d^3r \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi(\vec{r}, t) + \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \end{aligned}$$

ale ponieważ: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t)$ zatem

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} &= \int d^3r \left(-\frac{1}{i\hbar}\right) (\hat{H}(t) \psi^*(\vec{r}, t)) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) + \\ &+ \int d^3r \left(\frac{1}{i\hbar}\right) \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Korzystając z własności 3) ze str. (19) możemy to zapisać w postaci:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} &= -\frac{1}{i\hbar} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H}(t)^\dagger \hat{A} \psi(\vec{r}, t) \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

ale $\hat{H}(t)^\dagger = \hat{H}(t)$ zatem

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) (\hat{A} \hat{H}(t) - \hat{H}(t) \hat{A}) \psi(\vec{r}, t)$$

$$(*) \quad \boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle_{\psi(t)}}$$

Równanie (*) przedstawia "równie ruchu" dla wartości oczekiwanej. W ogólności jeżeli $\hat{A} = \hat{A}(t)$ jest dowolną funkcją czasu to

(*) modyfikuje się:

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

Rozwiązujemy $\hat{A} = \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

Wtedy

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}_x, \hat{H}(t)] \rangle_{\psi(t)}$$

$$\begin{aligned} \text{ale } [\hat{p}_x, \hat{H}(t)] &= \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \right] = \\ &= \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] + \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, V(\vec{r}, t) \right] \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] = \left[\hat{p}_x, \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \right] = 0, \text{ bo } [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = [\hat{p}_x, \hat{p}_z] = 0$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}) &= \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} V(\vec{r}, t) - V(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(\vec{r}) = \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} - V(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

czyli $\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, V(\vec{r}, t) \right] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x}$

Zatem $\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_x \rangle_{\psi(t)} = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle_{\psi(t)}$

Przeprowadzając analogiczne rozumowanie dla \hat{p}_y i \hat{p}_z otrzymujemy:

$$(**) \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{\vec{p}} \rangle_{\psi(t)} = \langle -\vec{\nabla} V \rangle_{\psi(t)}$$

gdzie $\langle -\vec{\nabla} V \rangle_{\psi(t)} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) (-\vec{\nabla} V(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t)$

Zauważmy, że $-\vec{\nabla} V(\vec{r}, t) = \vec{F}(\vec{r}, t)$ czyli r-nie (**)

przypomina r-nie mechaniki klasycznej: $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$

Rozważmy $\hat{A} = \hat{x}$

Wtedy

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{H}(t)] \rangle_{\psi(t)}$$

$$\begin{aligned} \text{ale } [\hat{x}, \hat{H}(t)] &= [\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}, t)] = \\ &= [\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m}] + [\hat{x}, V(\hat{r}, t)] \end{aligned}$$

właściwości komutatora

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \frac{\hat{p}^2}{2m}] &= [\hat{x}, \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)] = [\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m}] \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{2m} (\hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x) = \\ &= \frac{1}{2m} 2\hat{p}_x i\hbar = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \quad \text{bo } [\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = 0 \end{aligned}$$

$$[\hat{x}, V(\hat{r}, t)] = 0, \text{ bo } [\hat{x}, \hat{y}] = [\hat{x}, \hat{z}] = 0$$

Zatem

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{m} \langle \hat{p}_x \rangle_{\psi(t)}$$

Przeprowadzając analogiczne rozumowanie dla \hat{y} i \hat{z} otrzymujemy:

$$(***) \quad m \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle_{\psi(t)} = \langle \hat{p} \rangle_{\psi(t)}$$

Zestaw równań:

$$(**) \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle_{\psi(t)} = \langle -\vec{\nabla} V \rangle_{\psi(t)}$$

$$(***) \quad m \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle_{\psi(t)} = \langle \hat{p} \rangle_{\psi(t)}$$

nosi nazwę hierarchia Ehrenfesta.

1) Mechanika kwantowa jako ogólniejsza teoria zawierać w sobie mechanikę klasyczną jako przypadek szczególny. Twierdzenie Ehrenfesta poleca, że wielkości którym operuje mechanika klasyczna mają sens wartości oczekiwanych w mechanice kwantowej.

2) Zauważamy jednak, że r-nie (***) nie jest równoważne r-niu klasycznemu: $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}(\vec{r}, t)$, bo

$$\vec{F}(\langle \vec{r} \rangle_{\psi(t)}, t) \neq \langle \vec{F} \rangle_{\psi(t)} = \langle -\vec{\nabla} V \rangle_{\psi(t)} \quad !$$

$$\begin{aligned} \langle -\vec{\nabla} V \rangle &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) (-\vec{\nabla} V(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t) = \int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 (-\vec{\nabla} V(\vec{r}, t)) = \\ &= \int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \vec{F}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Jednak w przypadku gdy $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ jest zlokalizowane na obszarze, w którym \vec{F} zmienia się nieznacznie

wtedy możemy zapisać:

$$\int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \vec{F}(\vec{r}, t) \approx \vec{F}(\vec{R}, t) \int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \vec{F}(\vec{R}, t)$$

gdzie $\vec{R}(t) \approx \langle \vec{r} \rangle_{\psi(t)}$

W takim przypadku r-nia (***) i (***) przechodzą w równanie Hamiltona:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{P}(t) = \vec{F}(\vec{R}, t) \\ \text{w} \frac{d}{dt} \vec{R}(t) = \vec{P}(t) \end{cases}$$

gdzie $\vec{P}(t) = \langle \vec{p} \rangle_{\psi(t)}$ i $\vec{R}(t) = \langle \vec{r} \rangle_{\psi(t)}$

3) Zauważmy, że r-nie (**) i (***) można zapisać

w postaci :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \langle \hat{P} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{P}, \hat{H}(t)] \rangle_{\psi(t)} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle_{\psi(t)} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{F}, \hat{H}(t)] \rangle_{\psi(t)} \end{cases}$$

Powinny być te r-nie z klasycznymi r-niami Hamiltona:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{P} = \{ \vec{P}, H \} \\ \frac{d}{dt} \vec{R} = \{ \vec{R}, H \} \end{cases}$$

można zauważyć, że nawiasy Poissona w mechanice klasycznej "przechodzą" w komutatory w mechanice kwantowej :

$$\{ \cdot, \cdot \} \rightarrow \frac{1}{i\hbar} [\cdot, \cdot]$$

4) Ogólne r-nie (*) też ma swój odpowiednik w mechanice klasycznej :

$$\frac{d}{dt} A(\vec{r}, \vec{p}, t) = \{ A, H \} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Podsumowanie

Twierdzenie Ehrenfesta mówi nam, że w przypadku gdy funkcja falowa jest dobrze zlokalizowana w przestrzeni lub wzmocnienie, siła \vec{F} nie zmienia się znacząco w skali objętości, w której znajduje się cząstka, wtedy możemy uprościć pojęcie położenia cząstki i wyrazić je wch w oparciu o klasyczne r-nie Hamiltona.

Wtedy kształt funkcji falowej ψ nie odgrywa roli, a informację o stanie cząstki wyrażoną jest przez klasyczne zmienne:

$$\vec{r}, \vec{p}$$

Kwantowy oscylator harmoniczny (jednowymiarowy)

(30)

$$\text{Niech } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

Szukamy rozwiązania r-nea Schrödingera: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t)$
w postaci: $\psi(x,t) = \varphi(x) e^{-iEt/\hbar}$

gdzie $\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$; $\varphi(|x| \rightarrow +\infty) = 0$ - war. brzegowy

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \varphi(x) = E\varphi(x)$$

Uprościmy nową zmienną: $\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ (bezwymiarowa)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\xi^2} \varphi(\xi) + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \xi^2 \varphi(\xi) = E\varphi(\xi)$$

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right) \varphi(\xi) = \frac{2E}{\hbar\omega} \varphi(\xi)$$

$$(*) \left[\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right) \varphi(\xi) = 0 \right] \text{ gdzie } \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \text{ (bezwymiarowe)}$$

Rozważmy przypadek gdy $\xi^2 \gg |\varepsilon|$

Wtedy $\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2\right) \varphi(\xi) = 0$

Niech $\varphi(\xi) = \xi^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ - spełnia warunek brzegowy

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \varphi(\xi) = \frac{d}{d\xi} \left(n\xi^{n-1} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + \xi^n (-\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \right) =$$

$$= \left(n(n-1)\xi^{n-2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + n\xi^{n-1}(-\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - (n+1)\xi^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + \xi^{n+2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \right) =$$

$$= \xi^{n+2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \left(1 - \frac{2n+1}{\xi^2} + \frac{n(n-1)}{\xi^4} \right) \xrightarrow{|\xi| \rightarrow \infty} \xi^2 \varphi(\xi) \quad \text{XXXXXXXXXX}$$

Szukamy więc rozwiązania postaci: $\psi(\xi) = H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$

Podstawiając do r-nia (*) mamy:

$$\frac{d^2}{d\xi^2} H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + (\varepsilon - \xi^2) H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = 0$$

$$H''(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} - 2H'(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} + (\varepsilon - 1) H(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2} = 0$$

czyli: $(**) H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\varepsilon - 1) H(\xi) = 0$

Szukamy rozwiązania postaci:

$(***) H(\xi) = \xi^p \sum_{i=0}^m a_i \xi^i$ gdzie $a_0 \neq 0$

jeśli $a_0 = 0$ to można przeskalować $\xi^p \sum_{i=0}^m a_i \xi^i = \xi^{\uparrow} \sum_{j=0}^{m-1} a_j \xi^j$
 $\begin{matrix} \uparrow \\ a_0 = 0 \\ j = i - 1 \end{matrix}$

Zauważmy, że $p > -\frac{1}{2}$. W przeciwnym wypadku $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\xi)|^2 d\xi = \infty$. Zatem funkcje własne będą nienormalizalne.

Wstawiając (***) do r-nia (**) mamy:

$$\sum_{i=0}^m a_i (p+i)(p+i-1) \xi^{p+i-2} - 2 \sum_{i=0}^m a_i (p+i) \xi^{p+i} + (\varepsilon - 1) \sum_{i=0}^m a_i \xi^{p+i} = 0$$

Szukamy rozwiązania tego r-nia porównując wyrazy przy tych samych potęgach ξ .

1° Rozważmy najpierw najniższą potęgę ξ tzn. ξ^{p-2} :

$$a_0 p(p-1) \xi^{p-2} = 0$$

Ponieważ $a_0 \neq 0$ to aby r-nie było spełnione $p=0$ albo $p=1$

2° Rozważmy najwyższą potęgę ξ tzn. ξ^{p+m} :

$$-2a_m (p+m) \xi^{p+m} + (\varepsilon - 1) a_m \xi^{p+m} = 0$$

Ponieważ $a_m \neq 0$ (jeśli $a_m = 0$ to najwyższą potęgą jest ξ^{p+m-1})

zatem $\varepsilon - 1 = 2(p+m)$

Oznaczmy $p+m \stackrel{ozn.}{=} n$, gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$

Podsumowując :

z 1^o i 2^o wynika, że dla $p=0$: $H(\xi) = \sum_{i=0}^m a_i \xi^i$; $a_0 \neq 0$, $a_m \neq 0$
 oraz dla $p=1$: $H(\xi) = \sum_{i=1}^m a_i \xi^i$; $a_1 \neq 0$, $a_m \neq 0$

oraz że dopuszczalne wartości ε wynoszą : $2n+1$; $n=0,1,2,\dots$

czyli $\varepsilon_n = 2n+1$

Wzór rekurencyjny na współczynniki a_i można znaleźć z r-nia :

$$\sum_{i=0}^m a_i (p+i)(p+i-1) \xi^{p+i-2} - 2 \sum_{i=0}^m a_i (p+i) \xi^{p+i} + (\varepsilon_n - 1) \sum_{i=0}^m a_i \xi^{p+i} = 0$$

$$a_{i+2} (p+i+2)(p+i+1) - a_i (2(p+i) - 2n) = 0$$

$$\boxed{a_{i+2} = \frac{2(p+i-n)}{(p+i+2)(p+i+1)} a_i}$$

Stąd wynika, że wielomian jest postaci:

$$H(\xi) = a_0 + a_2 \xi^2 + a_4 \xi^4 + \dots + a_n \xi^n \quad \text{dla } p=0 \text{ oraz } n \text{ jest parzyste}$$

$$\text{albo } H(\xi) = a_1 \xi + a_3 \xi^3 + \dots + a_n \xi^n \quad \text{dla } p=1 \text{ oraz } n \text{ jest nieparzyste}$$

Zauważmy jednak (patrz: metody matematyczne fizyki), że r-nie (x^*):

$$H_n''(\xi) - 2\xi H_n'(\xi) + 2n H_n(\xi) = 0 \quad ; \quad n=0,1,2,\dots$$

ma rozwiązania w postaci wielomianów Hermite'a :

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

czyli $H_0(\xi) = e^{\xi^2} e^{-\xi^2} = 1$

$$H_1(\xi) = -e^{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} e^{-\xi^2} = -e^{\xi^2} (-2\xi) e^{-\xi^2} = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = e^{\xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} e^{-\xi^2} = e^{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (-2\xi) e^{-\xi^2} =$$

$$= e^{\xi^2} [(-2) e^{-\xi^2} + 4\xi^2 e^{-\xi^2}] = 4\xi^2 - 2$$

Zatem funkcja $\psi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ gdzie N_n dobieramy z warunku normalizacji:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |N_n|^2 H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} dx = \left\{ \begin{array}{l} \xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \\ d\xi = dx \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \end{array} \right.$$

$$= |N_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

ale wiadomo że hermite'a spełniają warunek:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}$$

czyli

$$1 = |N_n|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\pi} 2^n n! \Rightarrow N_n = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar \pi} \frac{1}{2^n n!}}$$

przyjmujemy $N_n \in \mathbb{R}$ choć u ogólnosci $N_n = \left(\frac{m\omega}{\hbar \pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{i\varphi}; \varphi \in \mathbb{R}$

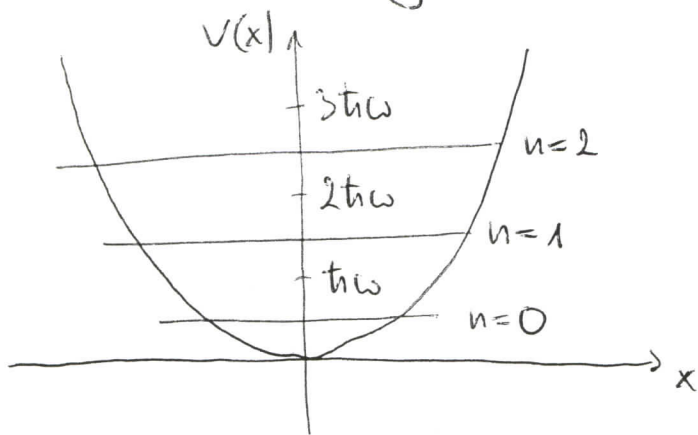
Zatem funkcje własne operatora \hat{H} mają postać:

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

Funkcje własne $\psi_n(x,t)$ opisują ruch cząstki o energii

$$E_n = \frac{\epsilon_n \hbar \omega}{2} = \frac{(2n+1)\hbar \omega}{2} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right); n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

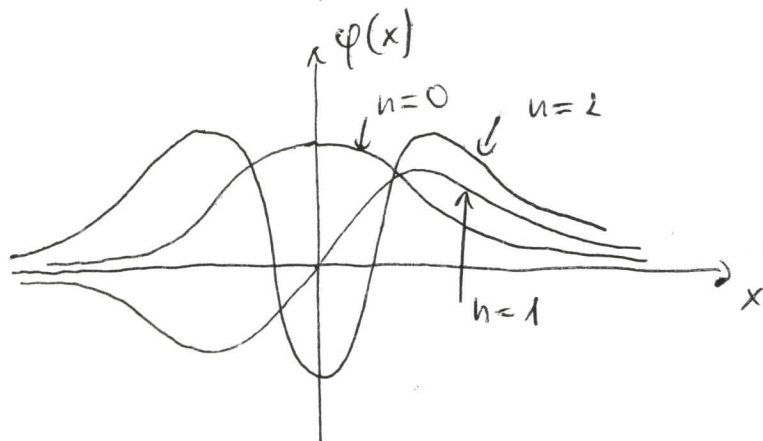
Widmo oscylatora harmonicznego jest dyskretne



$$\varphi_2(x) = N_2 \left(4 \frac{m\omega}{\hbar} x^2 - 2 \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega x^2}{\hbar}}$$

$$\varphi_1(x) = N_1 2 \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega x^2}{\hbar}}$$

$$\varphi_0(x) = N_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega x^2}{\hbar}}$$



1° Widmo oscylatora harmonicznego zgadza się z widmem otrzymanym u met. kwantyzacji Bohra-Sommerfelda z dokładnością do $\frac{\hbar\omega}{2}$.

2° Energia $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ nazywana jest energiją drgań zerowych. Jest to energia ~~niezerowego~~ stanu podstawowego oscylatora harmonicznego czyli stanu o najniższej energii. Skończona wartość energii drgań zerowych jest konsekwencją zasady nieoznaczoności.

3° Zauważmy, że funkcje falowe stanów o coraz wyższych energiach oscylują coraz szybciej i gęściej.
Zachodzi: funkcja $\varphi_n(x)$ posiada n miejsc zerowych (nodów).

4^o Wartość oczekiwana op. energii potencjalnej w stanie ψ_n

opisany przez funkcję falową $\psi_n(x, t)$ wynosi:

$$\langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} N_n^2 \varphi_n^2(x) \frac{m\omega^2 x^2}{2} dx = \left\{ \xi^2 = x^2 \frac{m\omega}{\hbar} \right.$$

$$= N_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2\left(\frac{\xi}{2}\right) e^{-\xi^2} \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \xi^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} d\xi =$$

$$= N_n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2\left(\frac{\xi}{2}\right) e^{-\xi^2} \xi^2 d\xi \frac{\hbar\omega}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} =$$

2 własności wielomianów Hermite'a:

$$H_{n+1}\left(\frac{\xi}{2}\right) = 2\xi H_n\left(\frac{\xi}{2}\right) - 2n H_{n-1}\left(\frac{\xi}{2}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \frac{1}{2^n n!} \frac{\hbar\omega}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{4} \left[H_{n+1}\left(\frac{\xi}{2}\right) + 2n H_{n-1}\left(\frac{\xi}{2}\right) \right]^2 d\xi e^{-\xi^2} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2^n n!} \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[H_{n+1}^2\left(\frac{\xi}{2}\right) e^{-\xi^2} + 4n^2 H_{n-1}^2\left(\frac{\xi}{2}\right) e^{-\xi^2} \right] d\xi =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2^n n!} \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{4} \left[\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)! + 4n^2 \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! \right] =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{1}{2} (n+1) + 4n^2 \frac{1}{8} \frac{1}{n} \right] = \frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{n+1}{2} + \frac{1}{2} n \right] = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

czyli $\langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \frac{E_n}{2}$

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

zatem

$$\left[\langle \hat{T} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{V} \rangle_{\psi_n(t)} = \frac{E_n}{2} \right]$$

5° Zauważmy że

$$\langle \hat{x} \rangle_{\psi_n(t)} = \langle \hat{p} \rangle_{\psi_n(t)} = 0 \quad \leftarrow \text{polecać korzystając ze}$$

norm rekurencyjnego dla
Wiel. Hermita'a.

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

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

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

Czyli

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

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

Zauważmy że dla $n=0$ otrzymujemy minimalną dopuszczalną nieoznaczoność pędu i położenia (patrz 2°).

6° Wielkość $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ma wymiar długości. Nazywamy ją długością oscylatorową. Określa "rozmiar" funkcji falowej w stanie podstawowym: $\sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle_{\psi_0(t)}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$

Operator momentu pędu

W mechanice klasycznej: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

W mechanice kwantowej: $\hat{L} = \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= (-i\hbar)^2 \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] = \\ &= -\hbar^2 \left(\left[y \frac{\partial}{\partial z}, z \frac{\partial}{\partial x} \right] - \left[z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} \right] - \left[y \frac{\partial}{\partial z}, x \frac{\partial}{\partial z} \right] + \left[z \frac{\partial}{\partial y}, x \frac{\partial}{\partial z} \right] \right) \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \hbar^2 \frac{1}{(-i\hbar)} \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_z \end{aligned}$$

Analogicznie można pokazać, że $[\hat{L}_x, \hat{L}_z] = -i\hbar \hat{L}_y$
 $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$

Ogólnie przyjmując oznaczenie osi $x=1, y=2, z=3$ relacja komutacyjna op. momentu pędu jest postaci:

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

gdzie ε jest całkowicie antysymetrycznym tensorem o elementach:

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{gdy } \{i, j, k\} \text{ jest per. permut } \{1, 2, 3\} \\ -1 & \text{gdy } \{i, j, k\} \text{ jest nieper. permut } \{1, 2, 3\} \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach} \end{cases}$$

Np. $\varepsilon_{132} = -1$; $\varepsilon_{312} = 1$; $\varepsilon_{331} = 0$

Rozważmy powstały operator: $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L} \cdot \hat{L}$

Zauważmy, że

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_j] = [\hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_3^2, \hat{L}_j] = \sum_{i=1}^3 [\hat{L}_i^2, \hat{L}_j] =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^3 \left([\hat{L}_i, \hat{L}_j] \hat{L}_i + \hat{L}_i [\hat{L}_i, \hat{L}_j] \right) = \\
&= \sum_{i=1}^3 \left(i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{L}_i + i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} \hat{L}_i \hat{L}_k \right) = \\
&= i\hbar \sum_{i,k=1}^3 \left(\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{L}_i + \varepsilon_{ijk} \hat{L}_i \hat{L}_k \right) = \\
&= i\hbar \sum_{i,k=1}^3 \left(\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{L}_i + \varepsilon_{kji} \hat{L}_k \hat{L}_i \right) = \\
&= i\hbar \sum_{i,k=1}^3 \hat{L}_k \hat{L}_i \left(\varepsilon_{ijk} + \varepsilon_{kji} \right) = 0 \quad ; \quad \text{bo } \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{ikj} = \varepsilon_{kij} = -\varepsilon_{kji}
\end{aligned}$$

Zatem operator \hat{L}^2 komutuje ze wszystkimi składowymi: $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$

Wnioski

1° Funkcja falowa nie może być (w ogólności) funkcją własną wszystkich trzech składowych operatora momentu pędu

"w ogólności" oznacza, że może istnieć wartość własna $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$, dla której jest to możliwe (zob. przypadek cząstki o zerowym mom. pędu)

2° Nie można (w ogólności) określić wszystkich trzech składowych momentu pędu dla cząstki kwantowej.

3° Można określić jedynie wartość L^2 oraz jednej ze składowych, tzn. można skonstruować funkcję falową tak aby była funkcją własną op. \hat{L}^2 i jednej ze składowych $\vec{\hat{L}}$ (konwencja: zwykle wybiera się \hat{L}_z).

Operator momentu pędu we współrzędnych sferycznych:

$$\begin{cases} \hat{L}_x = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{cases} \quad \begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = r \cos\theta \end{cases}$$

$r \geq 0; \theta \in (0, \pi); \varphi \in (0, 2\pi)$

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

Funkcje własne i wartości własne L_z i L^2 .

Zauważmy, że \hat{L}^2 i L^2 zabiera tylko od kąta θ i φ .

Zatem funkcje własne będą jedynie funkcjami θ i φ .

$$\hat{L}_z \chi(\theta, \varphi) = L_z \chi(\theta, \varphi)$$
$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \chi(\theta, \varphi) = L_z \chi(\theta, \varphi)$$

Lidac, że $\chi(\theta, \varphi) = f(\theta)g(\varphi)$ gdzie

$$-i\hbar \frac{\partial g}{\partial \varphi} = L_z g(\varphi)$$

$$g(\varphi) = A e^{\frac{iL_z \varphi}{\hbar}}$$

Ponieważ $\varphi \in (0, 2\pi)$ jednoznaczność wymaga aby $g(\varphi + 2\pi) = g(\varphi)$

Czyli $g(\varphi + 2\pi) = A e^{\frac{iL_z}{\hbar}(\varphi + 2\pi)} = A e^{\frac{iL_z}{\hbar}\varphi}$

stąd $\frac{2\pi L_z}{\hbar} = 2\pi m$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\boxed{L_z = \hbar m}$$

Wartości L_z są skwantowane.

normowanie $g(\varphi)$: $\int_0^{2\pi} |A|^2 d\varphi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Czyli $\hat{L}_z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \hbar m \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Zatem $\chi(\theta, \varphi) = f(\theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$ gdzie

$$\hat{L}^2 \chi(\theta, \varphi) = L^2 \chi(\theta, \varphi)$$

$$(*) -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{L^2}{\hbar^2} \right] \chi(\theta, \varphi) = 0$$

Równanie na funkcje kuliste (harmoniki sferyczne) $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0$$

gdzie $l = 0, 1, 2, \dots$
 $m = -l, -l+1, \dots, l$

gdzie dla $m \geq 0$:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} \sin^m \theta \frac{\partial^m}{\partial (\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

oraz $P_l(x) = \frac{1}{l! 2^l} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$ - wielomian Legendre'a

Dla $m < 0$: $Y_{l-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$

Funkcje sferyczne są ortonormalne:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Niektóre funkcje sferyczne:

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} ; Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Zatem równie (*) jest spełnione przez $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gdy

$$\frac{L^2}{\hbar^2} = L(L+1) ; L=0, 1, 2, \dots$$

Zatem

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \hbar^2 L(L+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

gdzie $L=0, 1, 2, \dots$ ← orbitalna liczba kwantowa
 $m = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ ← magnetyczna liczba kwantowa

Zatem dla każdego L istnieje $2L+1$ wartości, które może przybierać L_z .

Wielkość $\hbar \sqrt{L(L+1)}$ możemy utożsamiać z wart. momentu pędu cząstki. Zauważmy, że zawsze zachodzi: $|L_z| \leq \hbar \sqrt{L(L+1)}$

Wynika to z zasady nierówności. Równość $|L_z| = L$ oznaczałaby, że $L_x = L_y = 0$ czyli że mamy dobitnie wartości pozostałych rzędów momentu pędu. (jest to możliwe tylko dla $m=0$).

Ruch cząstki kulistej w potencjale o symetrii sferycznej.

Niech Hamiltonian będzie postaci

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) ; V(r) \text{ zależy od współrzędnej radialnej } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Przechodząc do współrzędnych sferycznych otrzymujemy:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Zatem zagadnienie własne dla \hat{H} we współrzędnych sferycznych ma postać: (*) $\hat{H} \chi_E(r, \theta, \varphi) = E \chi_E(r, \theta, \varphi)$

gdzie $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r)$

czyli $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r)$

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

bo np. $[\hat{H}, \hat{L}_x] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}_x \right] + \left[\frac{\hat{L}^2}{2mr^2}, \hat{L}_x \right] + [V(r), \hat{L}_x] =$

Stąd wynika że możemy wybrać $\chi_E(r, \theta, \varphi)$ aby były f. własnymi \hat{L}_z, \hat{L}^2 czyli (**) $\chi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = f_E(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Zatem $\chi_{Elm}(r, \theta, \varphi)$ będzie numerowana dwiema dodatkowymi liczbami kwantowymi związanymi z wartościami własnymi \hat{L}_z i \hat{L}^2 .

Podstawiając (**) do (*) otrzymujemy r-nie na funkcje $f_E(r)$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) \right) f_E(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} f_E(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) =$$
$$= Y_{lm}(\theta, \varphi) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2} \right] f_E(r) = E f_E(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Zatem mamy

$$(***) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right] f_{El}(r) = 0$$

Zauważmy, że z uwagi na jawną zależność powyższego r-ian od l funkcja radialna również będzie zależała od l czyli

$$f_E(r) \rightarrow f_{El}(r) \Rightarrow \chi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = f_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Równanie (***) przyjęta postać gdy zamiast $f_{El}(r)$ rozważymy $u_{El}(r) = r f_{El}(r)$.

Wtedy

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \frac{u_{El}(r)}{r} + V(r) \frac{u_{El}(r)}{r} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) \frac{u_{El}(r)}{r} = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(2r \frac{1}{r} \frac{\partial u_{El}}{\partial r} - \frac{2r}{r^2} u_{El}(r) + \frac{r^2}{r} \frac{\partial^2 u_{El}}{\partial r^2} + \frac{2r^2}{r^2} u_{El}(r) - \frac{2r^2}{r^2} \frac{\partial u_{El}}{\partial r} \right)$$

$$+ \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) \frac{u_{El}(r)}{r} = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2 u_{EL}}{dr^2} + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2} - E \right) \frac{u_{EL}(r)}{r} = 0 \quad (41)$$

Czyli $u_{EL}(r)$ spełnia równanie:

$$(*) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{EL}(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2} \right] u_{EL}(r) \right] = E u_{EL}(r)$$

gdzie $u_{EL}(r)$ jest funkcją zależną od wartości własnej E i od orbitalnej liczby kwantowej L .

Zatem rozwiązanie zagadnienia ruchu cząstki kwantowej w potencjale o symetrii sferycznej sprowadza się do wzu.

jednowymiarowego r -nia na część radialną funkcji falowej

(*) z potencjałem efektywnym $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2mr^2}$.
 Funkcje własne \hat{H} są postaci $\chi_{ELm}(r, \theta, \varphi) = \frac{u_{EL}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\hat{H} \chi_{ELm}(r, \theta, \varphi) = E \chi_{ELm}(r, \theta, \varphi)$$

Uwagi

1° Warunki brzoowe $u_{EL}(r)$ dla $r=0$. Ponieważ χ_{ELm} musi być skończona w $r=0$ zatem $u_{EL}(r=0) = 0$.

2° Każda wartość własna ^{przynajmniej} jest $(2L+1)$ -krotnie zdegenerowana. Wynika to stąd, że (*) nie zależy od m . Czyli wystwie funkcje własne χ_{ELm} dla $m = -L, \dots, L$ odpowiadają tej samej energii E .

3° Rozwiązania r -na (*) odpowiadające różnym L opisują ruch cząstki kwantowej o różnym wartościach ~~wartości~~ momentu pędu. W fizyce używa się następującej terminologii: wzu.

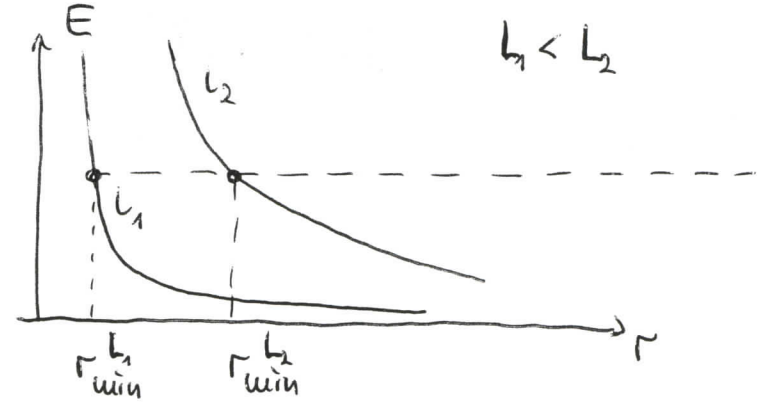
(*) o $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ nazywa się stanami: s, p, d, f, g, ...

4° Kuch cząstki ~~...~~ w obszarze wartości r . (42)

Dla wartości wartości r istoty same siebie układ podwodzący od ciżony $\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\mu r^2}$ (z wyjątkiem stałości).

Czyli ten opisuje tzw. bariera centrifugalna (odśrodkowa) która powoduje odpychanie cząstek od $r=0$ tym silniej im większe jest L . Podobny ciżony: $\frac{L^2}{2\mu r^2}$ pojawia się w mechanice klasycznej (z tą różnicą że tam wartość L^2 nie są skwantowane).

Dla $V(r)=0$:



r_{min}^L - minimalne r na jakie może się zbliżyć cząstka klasyczna o momencie pędu L .

W mechanice kwantowej cząstka może ze skończonym prawdopodobieństwem znaleźć się w punkcie $r=0$, ale to ~~prawdopodobieństwo~~ jest tym ~~większe~~ im ~~bardziej~~ jest ~~blisko~~ $r=0$ ~~gdy~~ $L_1 < L_2$.

W obszarze $r < r_{min}^L$, ~~ale to prawdopodobieństwo~~ jest tym ~~większe~~ im ~~większe~~.

Atom wodoru (zagadnienie dwóch ciał)

(43)

Szukamy kwantowego opisu układu: proton + elektron oddziaływających sił kulombowskich o potencjale $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

Uwaga: $e^2 = \frac{qe}{4\pi\epsilon_0}$ [energia \times długość]

np. $e^2 \approx 14.399 \text{ eV} \cdot \text{Å}$; $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \hat{T}_p + \hat{T}_e + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V(r)$$

gdzie $\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$; $(x_1, y_1, z_1) = \vec{r}_1$ - wektor wodzący protonu
 $\nabla_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$; $(x_2, y_2, z_2) = \vec{r}_2$ - wektor wodzący elektronu

$$V(r) = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = -\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} ; |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

Równanie Schrödingera dla dwóch ciałek (wzajemnie oddziaływujących):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$$

Unormowanie:

$$\int d^3r_1 d^3r_2 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = 1$$

Sens fizyczny: funkcja falowa Ψ określa gęstość p-stra $|\Psi|^2$ znalezienia protonu w punkcie \vec{r}_1 i elektronu w punkcie \vec{r}_2 w chwili t .

$\int_{V_1} d^3r_1 \int_{V_2} d^3r_2 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2$ - p-śro znalezienia protonu w obj. V_1 i elektronu w obj. V_2 w chwili t .

$\int d^3r_1 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |\Psi_e(\vec{r}_2, t)|^2$ - gęstość p-stra znalezienia elektronu w punkcie \vec{r}_2 w chwili t (bez względu na to gdzie jest proton).

Analogicznie dla protonu: $\int d\vec{r}_2 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |\Psi_p(\vec{r}_1, t)|^2$ (44)

Zauważmy, że 2 ułogi na występujące oddziaływanie pominiemy elektronem i protonem ψ . falowa nie da się zapisać w

postaci: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \Psi_p(\vec{r}_1, t) \Psi_e(\vec{r}_2, t)$

Gdyby taki przypadek zachodził to by oznaczało że ruch protonu i elektronu są od siebie niezależne (por. wektory gęstości prawdopodobieństwa dla zderzeń niezależnych).

Układ środka masy

Niech $\begin{cases} \vec{R} = \frac{1}{M} (m_p \vec{r}_1 + m_e \vec{r}_2) ; & M = m_p + m_e \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \end{cases}$

$\vec{r} + \frac{M}{m_e} \vec{R} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \frac{m_p}{m_e} \vec{r}_1 + \vec{r}_2 = \left(1 + \frac{m_p}{m_e}\right) \vec{r}_1$

$\vec{r}_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_p}{m_e}} \left(\vec{r} + \frac{M}{m_e} \vec{R}\right) = \frac{m_e}{M} \left(\vec{r} + \frac{M}{m_e} \vec{R}\right) = \vec{R} + \frac{m_e}{M} \vec{r}$

$-\vec{r} + \frac{M}{m_p} \vec{R} = -\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_1 + \frac{m_e}{m_p} \vec{r}_2 = \left(1 + \frac{m_e}{m_p}\right) \vec{r}_2$

$\vec{r}_2 = \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \left(\frac{M}{m_p} \vec{R} - \vec{r}\right) = \vec{R} - \frac{m_p}{M} \vec{r}$

Zatem $\begin{cases} \vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{m_e}{M} \vec{r} \\ \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{m_p}{M} \vec{r} \end{cases}$

Rozwijmy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \begin{cases} x_1 = X + \frac{m_e}{M} x \\ x_2 = X - \frac{m_p}{M} x \end{cases} \quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \\ &= \frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_2} = \\ &= \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \left[\left(\frac{m_p}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x}\right] - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{m_e}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x}\right] = \left(-\frac{\hbar^2 m_e}{2M^2} - \frac{\hbar^2 m_p}{2M^2}\right) \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \left(\frac{\hbar^2}{2m_p} + \frac{\hbar^2}{2m_e}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} ; \text{ gdzie } \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_p m_e}{M}$$

μ - masa zredukowana

Zatem Hamiltonian w nowych współrzędnych ma postać:

$$(*) \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r)$$

gdzie $\nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} ; \nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Możemy zatem zdefiniować operatory:

- 1) $\hat{\vec{P}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_R$ - operatory pędu środka masy
- 2) $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_r$ - operatory pędu ruchu względnego

W nowych współrzędnych funkcja falowa ma postać:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi\left(\vec{R} + \frac{m_e}{M} \vec{r}, \vec{R} - \frac{m_p}{M} \vec{r}, t\right) \stackrel{\text{ozn.}}{=} \tilde{\psi}(\vec{R}, \vec{r}, t)$$

Zauważmy, że interpretacja funkcji $\tilde{\psi}$ wyrażonej w zmiennych \vec{R} i \vec{r} jest inna niż wyjściowej funkcji ψ .

Mianowicie wielkość: $|\tilde{\psi}(\vec{R}, \vec{r}, t)|^2$

określa gęstość p-stwa, że w chwili t środek masy układu proton + elektron znajduje się w punkcie \vec{R} , a względne położenie cząstek jest dane wektorem \vec{r} .

Szukamy stanów stacjonarnych układu, tzn. $\tilde{\psi}(\vec{R}, \vec{r}, t) = \varphi(\vec{R}, \vec{r}) e^{-iEt/\hbar}$

gdzie φ spełnia r-nie: $(**) \hat{H} \varphi(\vec{R}, \vec{r}) = E \varphi(\vec{R}, \vec{r})$

Zauważmy, że po wprowadzeniu nowych zmiennych Hamiltonian separuje się na dwa człony: $\hat{H} = \hat{H}_{cm} + \hat{H}_{int}$, gdzie

$$\hat{H}_{cm} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \text{ i } \hat{H}_{int} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \text{ oraz } [\hat{H}_{cm}, \hat{H}_{int}] = 0,$$

bo \hat{H}_{cm} i \hat{H}_{int} zależą od różnych zmiennych.

W takim wypadku spełnienie relacji (*) oznacza, że funkcja ψ powinna być zarówno funkcją własną \hat{H}_{int} , jak i \hat{H}_{cm} (bo $[\hat{H}_{int}, \hat{H}_{cm}] = [\hat{H}_{int}, \hat{H}] = [\hat{H}_{cm}, \hat{H}] = 0$):

$$\hat{H}_{int} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{R}, \vec{r}) ; \hat{H}_{cm} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E_{cm} \psi(\vec{R}, \vec{r})$$

gdzie $E_{cm} + \epsilon = E$

Ponieważ \hat{H}_{int} i \hat{H}_{cm} zależą od różnych zmiennych więc $\psi(\vec{R}, \vec{r}) = U(\vec{R})X(\vec{r})$

oraz:

(a) $\hat{H}_{int} X(\vec{r}) = \epsilon X(\vec{r})$

(b) $\hat{H}_{cm} U(\vec{R}) = E_{cm} U(\vec{R})$

Zagadnienie (b) sprowadza się do: $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 U(\vec{R}) = E_{cm} U(\vec{R})$

czyli: $U_{\vec{P}}(\vec{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{P} \cdot \vec{R} / \hbar} ; E_{cm}(\vec{P}) = \frac{P^2}{2M}$

Ruch środka masy opisuje fala płaska. \hat{H}_{cm} ma widmo ciągłe i funkcje własne $U_{\vec{P}}(\vec{R})$ są niernormowalne. Jest to konsekwencją faktu, że środek masy porusza się ruchem jednostajnym prostoliniowym. Pęd środka masy jest zachowany: $U_{\vec{P}}(\vec{R})$ są funkcjami własnymi op. \hat{P} .

Zagadnienie własne (a)

$$\hat{H}_{int} X(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] X(\vec{r}) = \epsilon X(\vec{r})$$

czyli $X_{nlm}(\vec{r}) = f_{\epsilon l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{\epsilon l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (- por. ruch w potencjale o symetrii sferycznej)

gdzie $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} - \epsilon \right) u_{\epsilon l}(r) = 0$

Dzieląc r-nie przez e^2 mamy:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu e^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu e^2 r^2} - \frac{1}{r} + \frac{\epsilon}{e^2} \right) u_{\epsilon l}(r) = 0$$

Zauważmy, że parametr: $\frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ ma wymiar długości:

$$\left[\frac{\text{energia}^2 \cdot \text{czas}^2}{\text{masa} \cdot \text{energia} \cdot \text{długość}} = \frac{\text{energia} \cdot \text{czas}^2}{\text{masa} \cdot \text{długość}} = \text{długość} \right]$$

Oznaczmy: $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ - promień Bohra ; $a \approx 0.5 \text{ \AA}$

Parametr a definiuje zatem charakterystyczną skalę długości w układzie.

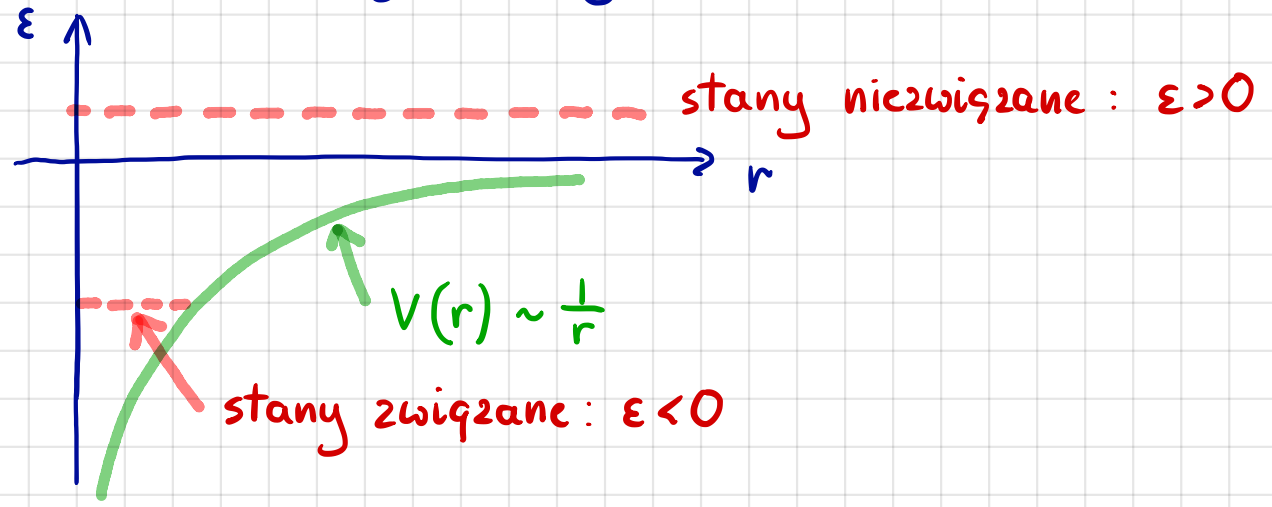
Zatem wielkość $\frac{e^2}{a}$ definiuje charakterystyczną skalę energii.

Możemy zatem wprowadzić zmienne bezwymiarowe: $\rho = r/a$, $\epsilon' = \frac{\epsilon}{e^2} a$.

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} + \epsilon' \right] u_{\epsilon' l}(\rho) = 0$$

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} + 2\varepsilon' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u_{\varepsilon'l}(\rho) = 0$$

Uwaga: interesuję nas tylko stany związane układu proton-elektron



Zatem mamy dodatkowy warunek: $\varepsilon' = \varepsilon \frac{a}{e^2} < 0$

Oznaczmy: $2\varepsilon' \stackrel{\text{ozn.}}{=} -\alpha^2$

$$(*) \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \alpha^2 \right) u_{\varepsilon'l}(\rho) = 0$$

• Rozważmy (*) w granicy $\rho \rightarrow \infty$, tzn. $\frac{2}{\rho} \ll \alpha^2$, $\frac{l(l+1)}{\rho^2} \ll \alpha^2$

Wtedy: $\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \alpha^2 \right) u_{\varepsilon'l}(\rho) = 0 \Rightarrow u_{\varepsilon'l}(\rho) = A e^{-\alpha\rho} + B e^{\alpha\rho}$

Ponieważ szukamy stanów związanych zatem $u_{\varepsilon'l}(\rho \rightarrow \infty) = 0$, czyli

$$u_{\varepsilon'l}(\rho) = A e^{-\alpha\rho} \quad (\text{w granicy dużych } \rho)$$

Dlatego rozwiązania r-nia (*) będziemy szukać w postaci:

$$(**) \boxed{u_{\varepsilon'l}(\rho) = \rho^p \sum_{i=0}^m a_i \rho^i e^{-\alpha\rho}; \quad a_0 \neq 0, \quad p \geq 0} \quad \left(p < 0 \text{ oznaczałoby} \right. \\ \left. \text{osobliwość dla } \rho = 0 \right)$$

Podstawiając (**) do r-nia (*) mamy:

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \left(\sum_{i=0}^m a_i \rho^{i+p} e^{-\alpha\rho} \right) + 2 \sum_{i=0}^m a_i \rho^{i+p-1} e^{-\alpha\rho} - l(l+1) \sum_{i=0}^m a_i \rho^{i+p-2} e^{-\alpha\rho} - \alpha^2 \sum_{i=0}^m a_i \rho^{i+p} e^{-\alpha\rho} = 0$$

$$\frac{d^2}{ds^2} \left(\sum_{i=0}^m a_i s^{i+p} e^{-\alpha s} \right) = \frac{d}{ds} \left(\sum_{i=0}^m (i+p) a_i s^{i+p-1} e^{-\alpha s} - \alpha \sum_{i=0}^m a_i s^{i+p} e^{-\alpha s} \right) =$$

$$= \sum_{i=0}^m (i+p)(i+p-1) a_i s^{i+p-2} e^{-\alpha s} - 2\alpha \sum_{i=0}^m (i+p) a_i s^{i+p-1} e^{-\alpha s} + \alpha^2 \sum_{i=0}^m a_i s^{i+p} e^{-\alpha s}$$

Zatem mamy:

$$e^{-\alpha s} \sum_{i=0}^m \left[(i+p)(i+p-1) a_i s^{i+p-2} - 2\alpha (i+p) a_i s^{i+p-1} + \alpha^2 a_i s^{i+p} + 2a_i s^{i+p-1} - \right.$$

$$\left. - l(l+1) a_i s^{i+p-2} - \alpha^2 a_i s^{i+p} \right] = 0 \quad (***)$$

2° Rozważmy r-nie (***) dla wyrazów przy najniższej potęgze s:

$$p(p-1) a_0 s^{p-2} - l(l+1) a_0 s^{p-2} = 0$$

Ponieważ $a_0 \neq 0$ zatem: $p(p-1) = l(l+1)$

czyli:

$$p = \begin{cases} l+1 \\ -l \end{cases}$$

ale ponieważ $p \geq 0$ więc $p = l+1$

3° Wzór rekurencyjny na współczynniki a_i (z r-nia (***)):

$$a_{i+1} (i+l+2)(i+l+1) - 2\alpha (i+l+1) a_i + 2a_i - l(l+1) a_{i+1} = 0$$

$$(R) \quad a_{i+1} = \frac{2\alpha (i+l+1) - 2}{(i+l+1)(i+l+2) - l(l+1)} a_i$$

4° Wzór rekurencyjny (R) musi urywać się dla $i=m$,

tzn. $a_{m+1} = a_{m+2} = \dots = 0$

Oznacza to, że $2\alpha (m+l+1) - 2 = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{m+l+1}$

$m, l = 0, 1, 2, \dots$

Poniżej $\alpha^2 = -2\varepsilon' = -\frac{2\varepsilon}{e^2} a$; $a = \frac{\hbar}{\mu e^2}$ (49)

zatem $(***) \quad \varepsilon = -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{m+L+1} \right)^2$

Czyli dla ustalonych liczb naturalnych $m, l = 0, 1, 2, \dots$ r-nie $(*)$ ma rozwiązania postaci $(**)$ odpowiadające energiom $(***)$.

Zamiast m wygodnie jest wprowadzić główną liczbę kwantową $n = m+l+1$; $n = 1, 2, 3, \dots$

Wtedy $\hat{H}_{int} \chi_{nlm}(\vec{r}) = \varepsilon_n \chi_{nlm}(\vec{r})$

gdzie $(***) \quad \varepsilon_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}$; $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

oraz $\chi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \left(\frac{r}{a} \right)^{L+1} \sum_{i=0}^{n-L-1} a_i \left(\frac{r}{a} \right)^i e^{-\alpha \frac{r}{a}} Y_{lm}(\theta, \varphi)$

gdzie $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$; $\alpha = \frac{1}{n}$

Współczynniki a_i w równaniu upraszczając można ze wzoru (R):

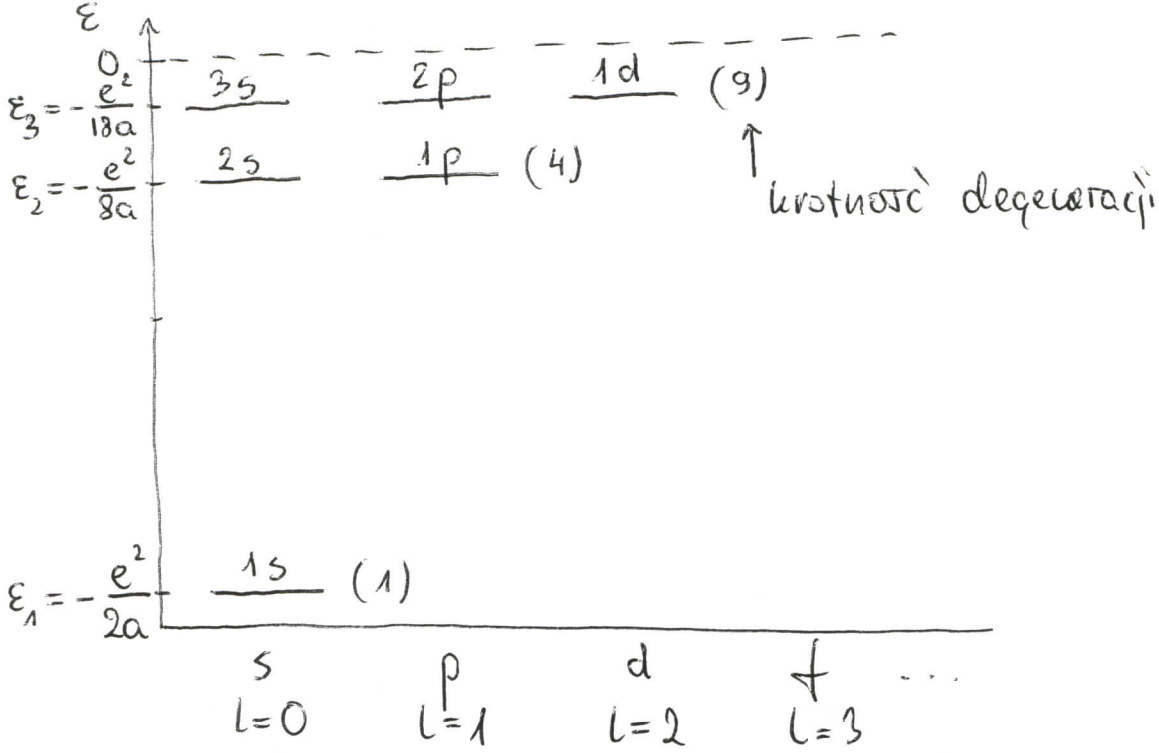
$$a_{i+1} = 2 \frac{1 - (i+L+1)}{i(L+1) - (L+1+i)(L+2+i)} a_i$$

przy czym dowolność a_0 jest ograniczona przez rozwiązanie normalizacji funkcji falowej: $\int |\chi_{nlm}(\vec{r})|^2 d^3r = 1$

1° Degeneracja wartości własnych energii

Dla każdego n orbitalna liczba kwantowa l może się zmieniać od 0 do $n-1$, oraz każdy ze stanów o ustalonym l jest zdegenerowany $(2l+1)$ -krotnie ze względu na magnetyczną liczbę kwantową. Zatem całkowita degeneracja wart. własnej ε_n wynosi:

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



2° Funkcje falowe

Rozważmy $\chi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{a} a_0 e^{-\frac{r}{a}} \boxed{\phantom{Y_{00}(\theta, \varphi)}}$ $Y_{00}(\theta, \varphi)$ i $a_0 \in \mathbb{R}$

$$1 = \int d^3r |\chi_{100}(\vec{r})|^2 = \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \int d\Omega |Y_{00}(\theta, \varphi)|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a}} dr =$$

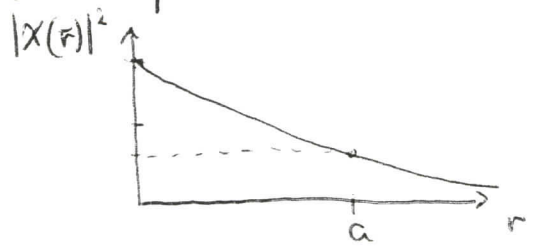
$$= \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \left[r^2 \left(-\frac{a}{2}\right) e^{-\frac{2r}{a}} \Big|_0^\infty + 2 \frac{a}{2} \int_0^\infty r e^{-\frac{2r}{a}} dr \right] =$$

$$= \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 a \left[r \left(-\frac{a}{2}\right) e^{-\frac{2r}{a}} \Big|_0^\infty + \frac{a}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a}} dr \right] =$$

$$= \frac{a_0^2}{2} \left(-\frac{a}{2}\right) e^{-\frac{2r}{a}} \Big|_0^\infty = \frac{a_0^2 a}{4} = 1 \Rightarrow a_0 = \frac{2}{\sqrt{a}}$$

Zatem $\chi_{100}(\vec{r}) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-\frac{r}{a}} Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} e^{-\frac{r}{a}}$

Zauważmy, że gęstość prawdopodobieństwa znalezienia protonu i elektronu w odległości r zachowuje się jak $e^{-\frac{2r}{a}}$. Stąd widać że powłoka Bohra jest charakterystyczną skalą długości znikając z wzrastaniem atomu wodoru



Analogicznie można wyznaczyć pozostałe funkcje własne: (51)

$$\chi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} \quad - \text{stan } 2s$$

$$\left. \begin{aligned} \chi_{211}(r, \theta, \varphi) &= -\frac{1}{8\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin\theta e^{i\varphi} \\ \chi_{210}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos\theta \\ \chi_{21-1}(r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin\theta e^{-i\varphi} \end{aligned} \right\} \text{stan } 2p$$

⋮

Ogólnie: funkcje χ_{nlm} można wyrazić przez stowarzyszone wielomiany Laguerre'a:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{n-l-1}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) e^{-r/na} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

gdzie $L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{n+l}(x)$

↑ stowarzyszony wielomian Laguerre'a
↑ wielomian Laguerre'a

Uwagi:

10 Charakterystyczne skale dla atomu wodoru:

skala długości: $a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 0.5 \text{ \AA}$ (promień Bohra)

określa rozmiar atomu wodoru

skala energii: $E_I = \frac{e^2}{2a} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV}$ - energia jonizacji

Można również wprowadzić stałą bezwymiarową:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad - \text{stała struktury subtelnej}$$

Wtedy

$$\begin{cases} E_I = \frac{1}{2} \alpha^2 \mu c^2 \\ \alpha = \frac{1}{\lambda_c} \lambda_c ; \lambda_c = \frac{h}{\mu c} \end{cases}$$

- 20 Ponieważ $m_e \ll m_p$ zatem $\mu \approx m_e$
- 20 Weryfikacji doświadczalnej energii własnych dokonano mierząc energię fotonów emitowanych przez wzbudzony atom wodoru: $\epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2} = -\frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$; $n_1 > n_2$

Zauważmy, że tzw. serie linii spektralnych mogą być odnotowane przy pomocy powyższej relacji:

Energia emitowanego fotonu: $h\nu = \epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2}$

$$h\nu = hc \frac{2\pi}{\lambda} = \epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2}$$

Zatem długość fali emitowanego światła:

$$\lambda = \frac{2\pi hc}{\epsilon_{n_1} - \epsilon_{n_2}} = -\frac{2\pi hc}{e^2/2a} \frac{1}{\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)}$$

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{e^2}{4\pi a hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = -\frac{\alpha}{4\pi a} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$(*) \quad \left| \frac{1}{\lambda} = \frac{\alpha}{4\pi a} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \right|$$

To oznacza, że seria Lymana odpowiada emisji światła przy przejściu atomu wodoru do stanu podstawowego ($n_2=1$). Serie Balmera, Paschena, Bracketta, Pfunda odpowiadają deekscytacji atomu wodoru do stanów o $n=2, 3, 4, 5$.

Ponadto ze wzoru (*) możemy wyznaczyć stałą

$$\left| R_H = \frac{\alpha}{4\pi a} \approx 109730.750 \text{ cm}^{-1} \right|$$

4° Wodór posiada nieskończenie wiele stanów związanych ($\epsilon < 0$)^(51b)

5° Zauważmy, że w widmie atomu wodoru występuje dodatkowa degeneracja, tzn. stany własne są więcej niż $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowane.

Jest to wynikiem istnienia dodatkowej symetrii charakterystycznej dla potencjału typu $\sim \frac{1}{r}$

W mechanice klasycznej ta symetria przejawia się w braku precesji orbit (zob. wektor Rungego - Lenza).

6° Przybliżenia:

Badając atom wodoru dokonaliśmy szeregu przybliżeń:

a) pominięcie efektów relatywistycznych.

b) pominięcie oddziaływania momentu magnetycznych elektronu i protonu.

c) pominięcie efektów kwantowych związanych z polem elektromagnetycznym.

Uzgodnienie poprawek a, b, c prowadzi do niewielkich zmian w widmie atomu wodoru.

a) → struktura subtelna widma ($10^{-4} - 10^{-5} \text{ eV}$)

b) → struktura nadsubtelna widma ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ eV}$)

■ W ogólności: przez strukturę subtelną widm atomowych rozumimy poprawki związane z efektami relatywistycznymi. Przez strukturę nadsubtelną widm atomowych rozumimy poprawki związane z uwzględnieniem struktury jądra atomu.

Sformułowanie mechaniki kwantowej w przestrzeni Hilberta

(52)

Przestrzeń liniowa V z iloczynem skalarnym:

$(\cdot, \cdot) : V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ spełniającym warunki:

1° $(\varphi, \varphi) \geq 0$ i $(\varphi, \varphi) = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0$

2° $(\varphi, \psi + \chi) = (\varphi, \psi) + (\varphi, \chi)$

3° $(\varphi, \alpha\psi) = \alpha(\varphi, \psi)$

4° $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$, gdzie $\varphi, \psi, \chi \in V$ oraz $\alpha \in \mathbb{C}$

nazywamy przestrzeń unitarną.

Przestrzeń unitarną i zupełną nazywamy p. Hilberta

Zupełność oznacza, że każdy ciąg Cauchy'ego $\{\varphi_n\}$ jest zbieżny w V .

Przestrzeń Hilberta będziemy oznaczać przez \mathcal{H} .

Iloczyn skalarny pozwala wprowadzić pojęcie długości

wektora φ :
$$\|\varphi\| = \sqrt{(\varphi, \varphi)}$$

Notacja Diraca

Zauważmy, że zgodnie z warunkiem 4° istotna jest kolejność wektorów w iloczynie skalarnym.

Dlatego wygodnie jest wprowadzić pojęcia wektorów "prawy" i "lewy" zgodnie z kolejnością ich występowania w iloczynie skalarnym.

Wektory "prawe" oznaczamy przez $| \cdot \rangle$ i nazywamy wektorami typu ket.

Wektory "lewe" oznaczamy przez $\langle \cdot |$ i nazywamy wektorami typu bra.

Np. wektor $|\varphi\rangle$ jest wektorem ket, a wektor $\langle\psi|$ jest wektorem bra.

Iloczyn skalarowy tych dwóch wektorów oznaczamy jako : ~~■~~ $\langle\psi|\varphi\rangle = (\psi, \varphi)$

Zauważmy, że dla ustalonego wektora bra : $\langle\psi|$ definiujemy w ten sposób funkcjonał liniowy określony na przestrzeni wektorów ket:

$$F_\psi(|\varphi\rangle) \stackrel{df}{=} \langle\psi|\varphi\rangle$$

czyli $F_\psi : | \cdot \rangle \rightarrow \mathbb{C}$ oraz jest liniowy z uwagi na własności 2^o i 3^o iloczynu skalarowego.

Zatem przestrzeń wektorów bra definiuje przestrzeń funkcjonałów liniowych określonych na przestrzeni wektorów ket.

Przestrzeń wektorów bra nazywamy przestrzenią dualną do przestrzeni wektorów ket.

Operatorem liniowym dziającym w p. Hilberta

nazywamy przekształcenie:

$$\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$$

spełniające warunki:

$$\hat{A} (\alpha \varphi + \beta \psi) = \alpha \hat{A} \varphi + \beta \hat{A} \psi$$

dla dowolnych $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$ i $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$

Zgodnie z notacją Diraca możemy zatem zapisać:

$$\hat{A} (\alpha |\varphi\rangle + \beta |\psi\rangle) = \alpha \hat{A} |\varphi\rangle + \beta \hat{A} |\psi\rangle$$

Możemy również operator \hat{A} działający w przestrzeni wektorów bra (funkcjonałów liniowych):

$$(\hat{A} F_\varphi)(|\psi\rangle) \stackrel{df}{=} \langle \psi | (\hat{A} |\varphi\rangle)$$

gdzie właśnie określa "kierunek" działania op. \hat{A} .

Wynika stąd że:

$$(\langle \psi | \hat{A}) |\varphi\rangle = \langle \psi | (\hat{A} |\varphi\rangle)$$

czyli działanie op. \hat{A} na lewo jest zdefiniowane przez działanie na prawo.

Dlatego od teraz będziemy opuszczać nawiasy pisząc:

$$\langle \psi | \hat{A} |\varphi\rangle$$

Reprezentacja wektora w p. Hilberta

(55)

Illoczyn skalarny pozwala zdefiniować wektory ortogonalne:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = 0.$$

Ponadto jeżeli $\|\varphi\| \neq 0$ to możemy zdefiniować wektor jednostkowy:

$$|\tilde{\varphi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle}} |\varphi\rangle \quad - \text{typu ket}$$

$$\langle \tilde{\varphi}| = \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle}} \langle \varphi| \quad - \text{typu bra}$$

Można zatem utworzyć zestaw wektorów jednostkowych i ortogonalnych: $|\tilde{\varphi}_1\rangle, |\tilde{\varphi}_2\rangle, \dots$

(i analogicznie dla wektorów bra: $\langle \tilde{\varphi}_1|, \langle \tilde{\varphi}_2|, \dots$)

$$\langle \tilde{\varphi}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij}$$

Wektory te tworzą bazę ~~ortogonalną~~ ortonormalną w p. Hilberta.

Każdy wektor $|\psi\rangle$ (lub $\langle \psi|$) można wyrazić w tej bazie:

$$\begin{cases} |\psi\rangle = \sum_n c_n |\tilde{\varphi}_n\rangle \\ \langle \psi| = \sum_n \bar{c}_n \langle \tilde{\varphi}_n| \end{cases}$$

gdzie $c_n, \bar{c}_n \in \mathbb{C}$

Zestaw liczb zespolonych c_n (\bar{c}_n) określa reprezentację wektora $|\psi\rangle$ ($\langle \psi|$) w tej bazie ortonormalnej.

Współczynniki c_n (\bar{c}_n) określają współrzędne wektora $|\psi\rangle$ ($\langle\psi|$) w tej bazie. (55a)

Dygresja:

Analogicznie jak w przypadku wektora:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = a_x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + a_y \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_z \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Zauważmy ponadto, że:

$$\langle\tilde{\varphi}_i|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle\tilde{\varphi}_i|\tilde{\varphi}_n\rangle = c_i$$

oraz
$$\langle\psi|\tilde{\varphi}_i\rangle = \sum_n \bar{c}_n \langle\tilde{\varphi}_n|\tilde{\varphi}_i\rangle = \bar{c}_i$$

ale $\langle\tilde{\varphi}_i|\psi\rangle = \langle\psi|\tilde{\varphi}_i\rangle^*$ zatem $\bar{c}_i = c_i^*$

Zatem reprezentacja wektora $|\psi\rangle$ w bazie $|\tilde{\varphi}_i\rangle$

jest wektor liczbowy:

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{gdzie } c_i = \langle\tilde{\varphi}_i|\psi\rangle$$

Natomiast reprezentacja wektora $\langle\psi|$ w bazie $\langle\tilde{\varphi}_i|$

jest wektor liczbowy:

$$\vec{c}^{\dagger} = (c_1^*, c_2^*, \dots) \quad \text{gdzie } c_i^* = \langle\psi|\tilde{\varphi}_i\rangle$$

Uwaga:

1) Zapis reprezentacji wektora bra jako wektora "poziomego" jest konsekwencją przyjętej konwencji umieszczenia wektora w macierzy.

Zauważmy bowiem, że:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a}^T \vec{b} = (a_1, a_2, \dots) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots$$

Zatem ponieważ:

$$\begin{aligned} \langle X | \psi \rangle &= \sum_n \bar{d}_n \langle \tilde{\psi}_n | \sum_{n'} c_{n'} | \tilde{\psi}_{n'} \rangle = \sum_{n, n'} \bar{d}_n c_{n'} \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_{n'} \rangle = \\ &= \sum_n \bar{d}_n c_n = \sum_n d_n^* c_n = \vec{d}^+ \vec{c}, \end{aligned}$$

$$\text{gdzie } |X\rangle = \sum_n d_n | \tilde{\psi}_n \rangle ; |\psi\rangle = \sum_n c_n | \tilde{\psi}_n \rangle$$

Więc naturalne jest utożsamienie reprezentacji wektora bra z wektorem "poziomym", otrzymanym przez sprzężenie hermitowskie wektora "pionowego" będącego reprezentantem, odpowiadającego mu wektora ket.

$$\text{Wtedy bowiem: } \langle X | \psi \rangle = \vec{d}^+ \vec{c}$$

2) Zupełność bazy ortogonalnej

Na to aby móc zapisać:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n | \tilde{\psi}_n \rangle$$

potrzeba aby baza $| \tilde{\psi}_n \rangle$ była zupełna, tzn. aby

$$|\psi\rangle - \sum_n c_n | \tilde{\psi}_n \rangle = |\psi\rangle - \sum_n | \tilde{\psi}_n \rangle \langle \tilde{\psi}_n | \psi \rangle = 0$$

to oznacza, że

$$(*) \sum_n | \tilde{\psi}_n \rangle \langle \tilde{\psi}_n | = \hat{1}$$

Warunek (*) jest warunkiem zupełności bazy.

Reprezentacja operatora liniowego w p. Hilberta

(55c)

Każdy operator liniowy \hat{A} jest jednoznacznie wyznaczony (reprezentowany) przez wielkości:

$\langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j \rangle$, gdzie $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ tworzą bazę ortogonalną.

Wielkości $A_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j \rangle$ nazywamy elementami macierzy operatora \hat{A} w tej bazie.

Dowód

Niech $|\psi\rangle$ będzie dowolnym wektorem ket z p. Hilberta oraz $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$

Niech $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ tworzą bazę ortogonalną w \mathcal{H} .

Wtedy $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle$

$|\psi'\rangle = \sum_i c'_i |\tilde{\varphi}_i\rangle$

Zatem

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_i c_i \hat{A} |\tilde{\varphi}_i\rangle = |\psi'\rangle = \sum_i c'_i |\tilde{\varphi}_i\rangle$$

Stąd mamy dla dowolnego $|\tilde{\varphi}_j\rangle$:

$$\langle \tilde{\varphi}_j | \hat{A} |\psi\rangle = \sum_i c_i \langle \tilde{\varphi}_j | \hat{A} | \tilde{\varphi}_i \rangle = \sum_i c'_i \langle \tilde{\varphi}_j | \tilde{\varphi}_i \rangle$$

$$\sum_i \langle \tilde{\varphi}_j | \hat{A} | \tilde{\varphi}_i \rangle c_i = c'_j$$

Zatem znajomość elementów macierzy operatora \hat{A} pozwala wyznaczyć współczynniki c'_j będące współrzędnymi wektora $|\psi'\rangle$ w bazie $|\tilde{\varphi}_i\rangle$.

Pojęcie r-nie można zapisać w postaci r-nia macierowego:

$$A \vec{c} = \vec{c}',$$

gdzie macierz A posiada elementy $A_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j \rangle$ a \vec{c} i \vec{c}' reprezentują wektory $|\psi\rangle$ i $|\psi'\rangle$ w bazie $|\tilde{\varphi}_i\rangle$.

Zatem reprezentacjami operatorów liniowych w ustalonych bazie są macierze.

Należy jednak pamiętać, że macierz A może być nieskończenie wymiarowa gdy p. Hilberta jest nieskończenie wymiarowa.

Podsumowując:

$$\left\{ \begin{array}{l} |\psi\rangle \\ \langle\psi| \\ \hat{A} \end{array} \right. \begin{array}{l} \xrightarrow[\text{baza: } |\tilde{\varphi}_i\rangle]{\Downarrow} \\ \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \begin{array}{l} \vec{c} \\ \vec{c}^+ \\ A \end{array} ; \begin{array}{l} c_i = \langle\varphi_i|\psi\rangle \\ c_i^* = \langle\psi|\varphi_i\rangle \\ A_{ij} = \langle\tilde{\varphi}_i|\hat{A}|\tilde{\varphi}_j\rangle \end{array}$$

Zmiana bazy powoduje oczywiście zmianę reprezentacji.

Ćwiczenie do domu:

Niech $|\tilde{\chi}_i\rangle$ stanowi nową bazę ortogonalną oraz

$$|\tilde{\chi}_i\rangle = \sum_j S_{ji} |\tilde{\varphi}_j\rangle \quad \text{gdzie} \quad S_{ji} = \langle\tilde{\varphi}_j|\tilde{\chi}_i\rangle$$

Wyznaczyć reprezentacje: $|\psi\rangle$, $\langle\psi|$ oraz \hat{A} znając \vec{c} , A oraz macierz transformacji S .

Reprezentacje wektorów i operatorów liniowych w bazie ciągłej

Czasem wygodnie jest postąpić się reprezentacją wektorów i operatorów liniowych w bazach ciągłych.

Niech $|\tilde{\varphi}_\lambda\rangle$; $\lambda \in \mathbb{R}$ stanowi zbiór wektorów ortogonalnych:

$$\langle \tilde{\varphi}_\lambda | \tilde{\varphi}_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda')$$

Wektory $|\tilde{\varphi}_\lambda\rangle$ nie należą do p. Hilberta, ponieważ są nieskończone: $\langle \tilde{\varphi}_\lambda | \tilde{\varphi}_\lambda \rangle = \infty$

Tym niemniej można ich użyć jako bazy:

$$|\psi\rangle = \int d\lambda c(\lambda) |\tilde{\varphi}_\lambda\rangle$$

$$\begin{aligned} \text{Wtedy } \langle \varphi_{\lambda'} | \psi \rangle &= \int d\lambda c(\lambda) \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \tilde{\varphi}_\lambda \rangle = \\ &= \int d\lambda c(\lambda) \delta(\lambda - \lambda') = c(\lambda') \end{aligned}$$

$$\text{Zatem } c(\lambda) = \langle \tilde{\varphi}_\lambda | \psi \rangle$$

Podobnie dla wektora bra:

$$\langle \psi | = \int d\lambda \bar{c}(\lambda) \langle \tilde{\varphi}_\lambda |$$

$$\begin{aligned} \text{Wtedy } \langle \psi | \tilde{\varphi}_{\lambda'} \rangle &= \int d\lambda \bar{c}(\lambda) \langle \tilde{\varphi}_\lambda | \tilde{\varphi}_{\lambda'} \rangle = \\ &= \int d\lambda \bar{c}(\lambda) \delta(\lambda - \lambda') = \bar{c}(\lambda') \end{aligned}$$

$$\text{Zatem } \bar{c}(\lambda) = \langle \psi | \tilde{\varphi}_\lambda \rangle = c^*(\lambda)$$

Zatem w przypadku bazy ciągłej reprezentacjami wektorów bra i ket są funkcje zespolone.

Podobnie jak w przypadku bazy dyskretnej w przypadku bazy ciągłej operator liniowy jest reprezentowany przez elementy macierowe: $A(\lambda, \lambda') = \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \hat{A} | \tilde{\varphi}_{\lambda} \rangle$

R-nie : $A \vec{c} = \vec{c}'$

przechodzi natomiast w R-nie:

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

Dowód:

Niech $\hat{A} |\psi\rangle = |\psi'\rangle$

oraz
$$\begin{cases} |\psi\rangle = \int d\lambda c(\lambda) |\tilde{\varphi}_{\lambda}\rangle \\ |\psi'\rangle = \int d\lambda c'(\lambda) |\tilde{\varphi}_{\lambda}\rangle \end{cases}$$

Wtedy

$$\hat{A} |\psi\rangle = \int d\lambda c(\lambda) \hat{A} |\tilde{\varphi}_{\lambda}\rangle = |\psi'\rangle = \int d\lambda c'(\lambda) |\tilde{\varphi}_{\lambda}\rangle$$

Zatem dla dowolnego $|\tilde{\varphi}_{\lambda'}\rangle$ mamy:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \hat{A} |\psi\rangle &= \int d\lambda c(\lambda) \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \hat{A} | \tilde{\varphi}_{\lambda} \rangle = \int d\lambda c'(\lambda) \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \tilde{\varphi}_{\lambda} \rangle = \\ &= \int d\lambda c'(\lambda) \delta(\lambda - \lambda') = c(\lambda') \end{aligned}$$

czyli : $\int d\lambda \langle \tilde{\varphi}_{\lambda'} | \hat{A} | \tilde{\varphi}_{\lambda} \rangle c(\lambda) = c(\lambda')$

Warunek zupełności bazy ciągłej ma postać:

$$\int d\lambda |\tilde{\varphi}_{\lambda}\rangle \langle \tilde{\varphi}_{\lambda}| = \hat{1}$$

Uwagi

1) Sprzysienie hermitowskie

Operatorem sprzysionym (hermitowsko) do op. \hat{A} nazywamy op. \hat{A}^\dagger , taki że dla dowolnych $|\psi\rangle$ i $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$

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

Zauważmy, że jeśli op. \hat{A} jest reprezentowany przez macierz A w pewnej bazie $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ (tzn. $A_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j \rangle$) to relacja (*) oznacza, że:

$$\langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A}^\dagger | \tilde{\varphi}_j \rangle = \langle \tilde{\varphi}_j | \hat{A} | \tilde{\varphi}_i \rangle^* = A_{ji}^*$$

zatem macierz reprezentująca \hat{A}^\dagger jest macierzą hermitowską sprzysioną do \hat{A} : $(A^\dagger)_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A}^\dagger | \tilde{\varphi}_j \rangle = A_{ji}^*$

Zauważmy, że jeśli $[\hat{A} | \psi \rangle = |\psi' \rangle]$ to odpowiadający ~~mu~~ wektor bra możemy zdefiniować jako:

$$\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger$$

Jeżeli bierzemy reprezentację $|\psi\rangle$ jest \vec{c} , a $|\psi'\rangle = \vec{c}'$ to

$$\hat{A} | \psi \rangle = |\psi' \rangle \iff A \vec{c} = \vec{c}'$$

zatem $(\vec{c}')^\dagger = \vec{c}^\dagger A^\dagger$ czyli $\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger$

oznacza to również że: $(|\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi |$

Własności operacji sprzężenia hermitowskiego:

1° $(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger$

2° $(\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$

3° $z^\dagger = z^*$ gdy $z \in \mathbb{C}$

Operator nazywamy samosprężonym (hermitowskim)

jeżeli: $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$

Oznacza to że operatory hermitowskie są reprezentowane przez macierze hermitowskie:

$A_{ij} = A_{ji}^*$; $A_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j \rangle$

2) Operator \hat{A} nazywamy unitarnym jeżeli zachodzi:

$\hat{A} \hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{1}$

Oznacza to że operator \hat{A} jest reprezentowany przez macierz unitarną: $AA^\dagger = A^\dagger A = I$, $I = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}$

Operator unitarny zachowuje normę wektora, tzn.

jeżeli $\hat{A} |\psi\rangle = |\psi'\rangle$

to $\| |\psi\rangle \| = \| |\psi'\rangle \|$

czyli $\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi' | \psi' \rangle$

Dowód:Jeżeli $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ to $\langle\psi'| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger$ zatem $\langle\psi|\hat{A}^\dagger\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi'|\psi'\rangle$ czyli $\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi'|\psi'\rangle$ 3) Operator rzutowyNiech $\mathcal{H}_0 \subset \mathcal{H}$ będzie podprzestrzenią przestrzeni Hilberta.Operator $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ nazywamy operatorem rzutowym, gdy dla każdego $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$: $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$ i $|\psi_0\rangle \in \mathcal{H}_0$ oraz $(|\psi\rangle - |\psi_0\rangle) \perp |\psi_0\rangle$, tzn.

$$\langle\psi_0|(|\psi\rangle - |\psi_0\rangle) = \langle\psi_0|\psi\rangle - \langle\psi_0|\psi_0\rangle = 0$$

Z definicji $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ wynika, że: $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}\hat{P}_{\mathcal{H}_0} = \hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ Rozważmy w \mathcal{H} pewną bazę ortogonalną $|\tilde{\psi}_i\rangle$, taką że:

$$|\tilde{\psi}_1\rangle, |\tilde{\psi}_2\rangle, \dots, |\tilde{\psi}_M\rangle \in \mathcal{H}_0$$

Wtedy

$$\hat{P}_{\mathcal{H}_0} = \sum_{i=1}^M |\tilde{\psi}_i\rangle\langle\tilde{\psi}_i|$$

DowódRozważmy dowolny wektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$.

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_i \langle\tilde{\psi}_i|\psi\rangle |\tilde{\psi}_i\rangle$$

Wtedy

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{\mathcal{H}_0} |\psi\rangle &= \sum_{i=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i| \sum_j \langle \tilde{\varphi}_j|\psi\rangle |\tilde{\varphi}_j\rangle = \\
 &= \sum_{i=1}^M \sum_j |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_j|\psi\rangle \langle \tilde{\varphi}_i|\tilde{\varphi}_j\rangle = \\
 &= \sum_{i=1}^M \sum_j |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_j|\psi\rangle \delta_{ij} = \sum_{i=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i|\psi\rangle = \\
 &= \sum_{i=1}^M c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle = |\psi_0\rangle \in \mathcal{H}_0
 \end{aligned}$$

Zachodzi również:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_0|\psi\rangle - \langle \psi_0|\psi_0\rangle &= \sum_{i=1}^M c_i^* \sum_j c_j \langle \tilde{\varphi}_i|\tilde{\varphi}_j\rangle - \sum_{i=1}^M c_i^* \sum_{j=1}^M c_j \langle \tilde{\varphi}_i|\tilde{\varphi}_j\rangle = \\
 &= \sum_{i=1}^M |c_i|^2 - \sum_{i=1}^M |c_i|^2 = 0
 \end{aligned}$$

Ponadto:

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{\mathcal{H}_0} \hat{P}_{\mathcal{H}_0} &= \sum_{i=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i| \sum_{j=1}^M |\tilde{\varphi}_j\rangle \langle \tilde{\varphi}_j| = \sum_{i,j=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i|\tilde{\varphi}_j\rangle \langle \tilde{\varphi}_j| = \\
 &= \sum_{i,j=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \delta_{ij} \langle \tilde{\varphi}_j| = \sum_{i=1}^M |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i| = \hat{P}_{\mathcal{H}_0}
 \end{aligned}$$

Zauważmy również, że $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}^{\dagger} = \hat{P}_{\mathcal{H}_0}$

Z własności: $\hat{P}_{\mathcal{H}_0} \hat{P}_{\mathcal{H}_0} = \hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ oraz $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}^{\dagger} = \hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ wynika, że operator rzutowy posiada tylko dwie wartości własne: 0, 1.

Dla każdego wektora $|\psi_0\rangle \in \mathcal{H}_0$ zachodzi $\hat{P}_{\mathcal{H}_0} |\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$

Dla każdego wektora $|\psi\rangle \in \mathcal{H} \setminus \mathcal{H}_0$ zachodzi $\hat{P}_{\mathcal{H}_0} |\psi\rangle = 0$

(57)

Jeżeli $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}$ to operator $\hat{P}_{\mathcal{H}_0}$ staje się op. jednostkowym!

$$\hat{P}_{\mathcal{H}_0} = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{\varphi}_i| = \hat{1} \quad (\text{por. warunki zupełności})$$

Jloczyn tensorowy przestrzeni Hilberta

Rozważmy dwie p. Hilberta \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 o wymiarach M_1 i M_2 (M_1 i M_2 mogą być nieskończone).

Jloczynem tensorowym \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 nazywamy p. Hilberta $\mathcal{H} \stackrel{\text{def.}}{=} \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, taki że każdej parze wektorów

$|\varphi(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$ i $|\varphi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ odpowiada wektor

w przestrzeni \mathcal{H} .

Ten wektor oznaczamy przez $|\varphi(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle$

(lub krócej: $|\varphi(1)\rangle |\varphi(2)\rangle$).

Spełnione są przy tym następujące warunki:

$$1) (\alpha_1 |\varphi(1)\rangle + \alpha_2 |\chi(1)\rangle) \otimes |\varphi(2)\rangle = \\ = \alpha_1 (|\varphi(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle) + \alpha_2 (|\chi(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle)$$

$$2) |\varphi(1)\rangle \otimes (\alpha_1 |\varphi(2)\rangle + \alpha_2 |\xi(2)\rangle) = \\ = \alpha_1 (|\varphi(1)\rangle \otimes |\varphi(2)\rangle) + \alpha_2 (|\varphi(1)\rangle \otimes |\xi(2)\rangle)$$

dla dowolnych $\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$, $|\varphi(1)\rangle, |\chi(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$

oraz $|\varphi(2)\rangle, |\xi(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$

Uwagi:

(57a)

- 1) Jeżeli $|\tilde{\varphi}_i(1)\rangle$ jest bazą ortonormalną w \mathcal{H}_1 i $|\tilde{\chi}_j(2)\rangle$ jest bazą ortonormalną w \mathcal{H}_2 to:

$$|\tilde{\Psi}_{i,j}\rangle = |\tilde{\varphi}_i(1)\rangle \otimes |\tilde{\chi}_j(2)\rangle$$

tworzą bazę ortonormalną w przestrzeni $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi}_{i,j} | \tilde{\Psi}_{k,l} \rangle &= (\langle \tilde{\varphi}_i(1) | \otimes \langle \tilde{\chi}_j(2) |) (|\tilde{\varphi}_k(1)\rangle \otimes |\tilde{\chi}_l(2)\rangle) = \\ &= \langle \tilde{\varphi}_i(1) | \tilde{\varphi}_k(1) \rangle \langle \tilde{\chi}_j(2) | \tilde{\chi}_l(2) \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl} \end{aligned}$$

Zauważmy, że wymiar \mathcal{H} jest iloczynem wymiarów \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 :

$$\dim \mathcal{H} = \dim \mathcal{H}_1 \cdot \dim \mathcal{H}_2 = M_1 \cdot M_2$$

- 2) Zatem dowolny wektor $|\xi\rangle \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ można rozwinąć w bazie $|\tilde{\Psi}_{i,j}\rangle$:

$$|\xi\rangle = \sum_i \sum_j c_{ij} |\tilde{\Psi}_{i,j}\rangle$$

Wektor \vec{c} o elementach $c_{i,j} = c_{ij}$ stanowi reprezentację $|\xi\rangle$ w tej bazie.

W szczególności:

Jeżeli $|\xi\rangle$ da się zapisać jako: $|\xi\rangle = |\alpha(1)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle$,

gdzie $|\alpha(1)\rangle \in \mathcal{H}_1$ i $|\beta(2)\rangle \in \mathcal{H}_2$ oraz wektory:

$\vec{\alpha}$ i $\vec{\beta}$ stanowią reprezentację $|\alpha(1)\rangle$ i $|\beta(2)\rangle$ w

bazach: $|\tilde{\varphi}_i(1)\rangle$ i $|\tilde{\chi}_j(2)\rangle$

to reprezentacja $|\xi\rangle$ ma postać wektora \vec{c} w

bazie $|\tilde{\Psi}_{i,j}\rangle$, takiego że: $c_{i,j} = \alpha_i \beta_j$

Uwaga: Nie każdy wektor $|\xi\rangle$ da się zapisać w postaci iloczynowej typu: $|\alpha(1)\rangle \otimes |\beta(2)\rangle$.
 W ogólności $|\xi\rangle$ jest kombinacją liniową wektorów w postaci iloczynowej.

3) Operatory $\hat{A}(1)$ i $\hat{B}(2)$ działające w przestrzeniach \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 można wzszerzyć na przestrzeń $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$:

$$\hat{A} = \hat{A}(1) \otimes \hat{1}$$

$$\hat{B} = \hat{1} \otimes \hat{B}(2)$$

których działanie w p. \mathcal{H} jest określone następująco:

$$\hat{A} |\xi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} \hat{A} |\tilde{\psi}_{i,j}\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} (\hat{A}(1) |\tilde{\psi}_i(1)\rangle) \otimes |\tilde{x}_j(2)\rangle$$

$$\hat{B} |\xi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} \hat{B} |\tilde{\psi}_{i,j}\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |\tilde{\psi}_i(1)\rangle \otimes (\hat{B}(2) |\tilde{x}_j(2)\rangle)$$

Stąd wynika natychmiast, że $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, tzn. operatory zdefiniowane w wżnych p. Hilberta, po wzszerzeniu na iloczyn tensorowy tych przestrzeni, komutują ze sobą.

Oznacza to, że \hat{A} i \hat{B} mają w $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ wspólny układ ~~wektorów~~ wektorów własnych.

Jeżeli:

$$\begin{cases} \hat{A}(1) |\alpha_n(1)\rangle = \lambda_n |\alpha_n(1)\rangle \\ \hat{B}(2) |\beta_m(2)\rangle = \delta_m |\beta_m(2)\rangle \end{cases}$$

to wektory $|\alpha_n(1)\rangle \otimes |\beta_m(2)\rangle$ należące do \mathcal{H} stanowią wspólny układ ~~wektorów~~ wektorów własnych op \hat{A} i \hat{B} .

Postulaty mechaniki kwantowej

- I Każdemu układowi kwantowemu odpowiada zespolona p. Hilberta (zespolona oznacza, że $\langle \phi | \psi \rangle \in \mathbb{C}$)
- II Każdej wielkości mieralnej w mechanice kwantowej odpowiada liniowy, samosprężony (hermitowski) operator (obserwabla) działający w p. Hilberta związanej z układem fizycznym, na którym dokonujemy pomiaru.

III Stan układu kwantowego reprezentowany jest przez wektor $|\psi(t)\rangle$ z p. Hilberta. Ewolucja $|\psi(t)\rangle$ wyznaczona jest przez r-nię Schrödingera:

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

gdzie \hat{H} jest operatorem samosprężonym (hermitowskim) zwanym Hamiltonianem.

IV Pomiar wielkości fizycznej A , której odpowiada operator A daje jedną z wartości własnych \hat{A} .

V W przypadku widma dyskretnego, pomiar wielkości A układu fizycznego reprezentowanego przez unormowany do jedności stan $|\psi\rangle$ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$), daje wartość własną a_n z prawdopodobieństwem:

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle \psi_n^i | \psi \rangle|^2$$

gdzie $\hat{A} |\varphi_n^i\rangle = a_n |\varphi_n^i\rangle$; $\langle \varphi_n^i | \varphi_n^j \rangle = \delta_{ij}$
a g_n jest rzędem degeneracji wartości własnej a_n .

V' W przypadku widma ciągłego: pomiar wielkości A układu fizycznego reprezentowanego przez unormowany do jedności stan $|\psi\rangle$ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$), daje wartość własną z przedziału: $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ z p -stwem:

$$dP(\alpha) = |\langle \varphi_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha,$$

gdzie $\hat{A} |\varphi_\alpha\rangle = \alpha |\varphi_\alpha\rangle$; $\langle \varphi_\alpha | \varphi_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$.

VI W wyniku pomiaru wielkości fizycznej A stan układu kwantowego podlega redukcji:

$$|\psi\rangle \rightarrow \frac{\hat{P}_\alpha |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_\alpha | \psi \rangle}}$$

gdzie \hat{P} jest operatorem rzutowym na podprzestrzeń wektorów własnych odpowiadających zmierzonej wartości własnej.

W przypadku widma dyskretnego:

Jeżeli zmierzono wartość a_n o rzędzie degeneracji g_n
to $\hat{P} = \sum_{i=1}^{g_n} |\varphi_n^i\rangle \langle \varphi_n^i|$

W przypadku widma ciągłego:

Jeżeli zmierzono wartości własne z przedziału $(\alpha, \alpha + d\alpha)$
to $\hat{P} = \int_{\alpha}^{\alpha+d\alpha} d\lambda |\varphi_\lambda\rangle \langle \varphi_\lambda|$

Uwagi

1) R-nie Schrödingera odpowiada r-nie ewolucji dla wektora typu "bra" otrzymane przez sprzężenie hermitowskie r-nie (*) :

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

2) Jeżeli wybranyemu pełnej bazie ortogonalnej $|\tilde{\psi}_n\rangle$, w której reprezentacja $|\psi(t)\rangle$ jest wektor $\vec{c}(t)$, a reprezentacja Hamiltonianu jest macierzą hermitowską H to r-nie Schrödingera przyjmuje postać :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{c}(t) = H \vec{c}(t)$$

3) Jeżeli Hamiltonian nie zależy od czasu to r-nie (*) ma formę w zwięzłej postaci :

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle,$$

gdzie operator $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^k \frac{1}{k!} (t-t_0)^k \hat{H}^k$ nazywamy operatorem ewolucji.

Operator ewolucji jest operatorem unitarnym :

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} \right)^\dagger = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} =$$

bo $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0) + \frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} = \hat{1}$$

gdzie skonstruujemy 2 własności : $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}}$
gdzie $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

Baza położeniowa i baza pędowa

Rozważmy bazę ciągłą złożoną ze stanów własnych operatora położenia $\hat{r} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) : |\vec{r}\rangle = |xyz\rangle$

$$\text{Tzn. } \left. \begin{aligned} \hat{x} |x_0 y_0 z_0\rangle &= x_0 |x_0 y_0 z_0\rangle \\ \hat{y} |x_0 y_0 z_0\rangle &= y_0 |x_0 y_0 z_0\rangle \\ \hat{z} |x_0 y_0 z_0\rangle &= z_0 |x_0 y_0 z_0\rangle \end{aligned} \right\} \text{czyli: } |\vec{r} | \vec{r}_0\rangle = |\vec{r}_0 | \vec{r}_0\rangle$$

Ortogonalność bazy: $\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

Wektor stanu $|\psi(t)\rangle$ w bazie położeniowej jest reprezentowany przez współczynniki $c(\vec{r}, t)$:

$$|\psi(t)\rangle = \int d^3r c(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle ; \text{ gdzie } c(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$$

Funkcję $c(\vec{r}, t)$ możemy utożsamiać z funkcją falową cząstki: $\psi(\vec{r}, t)$. Zauważmy bowiem, że $|c(\vec{r}, t)|^2$ ma sens gęstości p-stwa, że cząstka znajduje się w chwili t w stanie własnym op. położenia o wartości własnej $\vec{r} = (x, y, z)$. Jest to więc interpretacja funkcji falowej $\psi(\vec{r}, t)$.

Zatem $c(\vec{r}, t) \equiv \psi(\vec{r}, t) : \boxed{|\psi(t)\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle}$

Warunek unormowania funkcji falowej: $\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$ jest konsekwencją warunku unormowania wektora stanu:

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}', t) \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \\ &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}', t) \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \end{aligned}$$

Zatem funkcja falowa jest reprezentacją wektora stanu w bazie położeniowej.

Rozważamy bazę ciągłą utworzoną ze stanów własnych operatora pędu:

$$\hat{p} |\bar{p}_0\rangle = \bar{p}_0 |\bar{p}_0\rangle ; \quad \hat{p} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) ; \quad \bar{p}_0 = (p_{x0}, p_{y0}, p_{z0})$$

Ortogonalność bazy: $\langle \bar{p} | \bar{p}' \rangle = \delta(\bar{p} - \bar{p}')$

Wektor stanu $|\psi(t)\rangle$ reprezentowany jest w bazie pędowej przez współczynniki $c(\bar{p}, t)$:

$$|\psi(t)\rangle = \int d^3p c(\bar{p}, t) |\bar{p}\rangle ; \quad \text{gdzie } c(\bar{p}, t) = \langle \bar{p} | \psi(t) \rangle$$

Funkcję $c(\bar{p}, t)$ oznaczmy przez $\tilde{\psi}(\bar{p}, t)$. Możemy ją uważać za funkcję falową cząstki w reprezentacji pędowej.

$|\tilde{\psi}(\bar{p}, t)|^2$ określa gęstość p-owa, że cząstka w chwili t posiada pęd \bar{p} (tzn. znajduje się w stanie własnym $|\bar{p}\rangle$).

Zachodzi również: $\int d^3p |\tilde{\psi}(\bar{p}, t)|^2 = 1$, bo $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$

Relacja pomiędzy $\psi(\vec{r}, t)$ i $\tilde{\psi}(\bar{p}, t)$

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle = \langle \vec{r} | \underbrace{\int d^3p |\bar{p}\rangle \langle \bar{p} |}_{\text{II - warunek zupełności bazy } |\bar{p}\rangle} | \psi(t) \rangle = \\ &= \int d^3p \langle \vec{r} | \bar{p} \rangle \langle \bar{p} | \psi(t) \rangle = \int d^3p \langle \vec{r} | \bar{p} \rangle \tilde{\psi}(\bar{p}, t) \end{aligned}$$

Ważnym, że $\langle \vec{r} | \bar{p} \rangle$ to są funkcje własne operatora pędu w reprezentacji położeniowej, czyli $\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \langle \vec{r} | \bar{p} \rangle = \bar{p} \langle \vec{r} | \bar{p} \rangle$.

Zatem $\langle \vec{r} | \bar{p} \rangle = N e^{\frac{i}{\hbar} \bar{p} \cdot \vec{r}}$

Stąd N możemy otrzymać z warunku: $\langle \bar{p} | \bar{p}' \rangle = \delta(\bar{p} - \bar{p}')$

$$\begin{aligned} \langle \bar{p} | \bar{p}' \rangle &= \int d^3r \langle \bar{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \bar{p}' \rangle = \int d^3r (N e^{\frac{i}{\hbar} \bar{p} \cdot \vec{r}})^* N e^{\frac{i}{\hbar} \bar{p}' \cdot \vec{r}} = |N|^2 \int d^3r e^{\frac{i}{\hbar} (\bar{p}' - \bar{p}) \cdot \vec{r}} = \\ &= |N|^2 (2\pi)^3 \delta\left(\frac{\bar{p}' - \bar{p}}{\hbar}\right) = |N|^2 (2\pi)^3 \hbar^3 \delta(\bar{p} - \bar{p}') \Rightarrow |N| = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \end{aligned}$$

Zatem $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$ (wybraliśmy N rzeczywiste, dodatnie) 606

czyli (*) $\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}, t)$

Analogicznie:

$$\tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle = \int d^3r \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \psi(\vec{r}, t)$$

Funkcje $\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle$ są funkcjami własnymi operatora położenia w reprezentacji pędowej.

Ponieważ zachodzi: $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle^*$ zatem $\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$

czyli (***) $\tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r}, t)$

Relacje (*) i (***) określają wzory transformacyjne pomiędzy funkcjami falowymi w reprezentacji położeniowej i pędowej.

Obraz Schrödingera i obraz Heisenberga

Rozważmy przypadek \hat{H} niezależnego od czasu.

Wtedy: $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} |\psi(0)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle$

Wektor stanu podlega ewolucji zgodnie z r-niem Schrödingera.

Operator ewolucji jest unitarny zatem ewolucja polega na "rotacji" wektora $|\psi(t)\rangle$ w p. Hilberta.

W pewnej ustalonej bazie: $|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\tilde{\varphi}_n\rangle$.

Zatem $\hat{U}(t) |\psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) \hat{U}(t) |\tilde{\varphi}_n\rangle = \sum_n c_n(0) |\tilde{\varphi}_n(t)\rangle$

gdzie $|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle = \hat{U}(t) |\tilde{\varphi}_n\rangle$

Określmy nową bazę $|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle = \hat{U}(t) |\tilde{\varphi}_n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\tilde{\varphi}_n\rangle$

Baza wyznaczona przez wektory $|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle$ ma tę własność, że "obraca" się razem z wektorem $|\psi(t)\rangle$ i współrzędne $|\psi(t)\rangle$ w tej bazie są stałe w czasie:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) |\tilde{\varphi}_n(t)\rangle$$

Zdefiniujmy wektor $|\psi_H\rangle$ w taki sposób aby współczynniki rozkładu w bazie $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ pokrywały się ze współczynnikami rozkładu $|\psi(t)\rangle$ w bazie $|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle$, tzn.:

$$|\psi_H\rangle = \sum_n c_n(0) |\tilde{\varphi}_n\rangle$$

$$\text{czyli } |\psi_H\rangle = |\psi(0)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(t)\rangle$$

$|\psi_H\rangle$ nazywamy wektorem stanu w obrazie Heisenberga: $\frac{d}{dt} |\psi_H\rangle = 0$

W obrazie Heisenberga traktujemy wektor stanu jako stały w czasie. (Jest on stały z perspektywy ewoluującej w czasie bazy $|\tilde{\varphi}_n(t)\rangle$)

Oznacza to jednak, że elementy macierzone operatorów w nowej bazie będą zmieniały się w czasie: $\langle \tilde{\varphi}_i(t) | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j(t) \rangle$

Zdefiniujmy nowy operator \hat{A}_H w taki sposób aby:

$$\langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A}_H | \tilde{\varphi}_j \rangle = \langle \tilde{\varphi}_i(t) | \hat{A} | \tilde{\varphi}_j(t) \rangle$$

$$\langle \tilde{\varphi}_i | \hat{A}_H | \tilde{\varphi}_j \rangle = \langle \tilde{\varphi}_i | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \tilde{\varphi}_j \rangle \Rightarrow \hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$$

Operator \hat{A}_H , który w ogólności będzie zmieniał się w czasie nazywamy operatorem \hat{A} w obrazie Heisenberga.

Mamy zatem dwie alternatywne metody opisu ewolucji układu kwantowego:

$$1^{\circ} \text{ Obraz Schrödingera : } i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_s(t)\rangle = \hat{H} |\psi_s(t)\rangle$$

(indeks "s" oznacza obraz Schrödingera)

$$2^{\circ} \text{ Obraz Heisenberga : } |\psi_H\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi_s(t)\rangle = |\psi_s(0)\rangle ; \frac{d}{dt} |\psi_H\rangle = 0$$

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} - e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \frac{i}{\hbar} \hat{H} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}]$$

Zatem operatory w obrazie Heisenberga spełniają r-nie ruchu:

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

W obrazie Heisenberga ewoluujemy w czasie operatory podczas gdy wektor stanu pozostaje staty.

Te dwa obrazy (Schrödingera i Heisenberga) są całkowicie równoważne.

Zauważmy bowiem, że w formalizmie mechaniki kwantowej ani wektory stanu ani operatory nie są wielkościami wierzalnymi.

Wierzalne są np. wartości oczekiwane, a te są takie same w obu

$$\text{obrazach : } \langle \psi_s(t) | \hat{A} | \psi_s(t) \rangle = \langle \psi_s(0) | e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | \psi_s(0) \rangle = \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle$$

Uwagi:

1^o R-nie (*) jest analogiem klasycznego r-nia ruchu dla wielkości $A(\vec{q}, \vec{p})$:

$$\frac{d}{dt} A(\vec{q}, \vec{p}) = \{A, H\} \text{ gdzie } H = H(\vec{q}, \vec{p}) \text{ jest funkcją Hamiltona}$$

2^o Jeżeli $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ to $\frac{d}{dt} \hat{A}_H = 0$

Wielkość fizyczna odpowiadająca operatorowi \hat{A} jest wówczas stałą ruchu

Wtedy $\frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{A}_H | \psi_H \rangle = 0 \Rightarrow \langle \psi_H | \hat{A}_H | \psi_H \rangle = \text{const.}$

W szczególności: jeśli w chwili czasu $t=0$ układ znajdował się w stanie własnym \hat{A} : $\hat{A} |\psi_s(0)\rangle = a |\psi_s(0)\rangle$, to w wyniku ewolucji $|\psi_s(t)\rangle$ pozostanie stanem własnym \hat{A} z tą samą wart.

własną: $\hat{A} |\psi_s(t)\rangle = \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi_s(0)\rangle \stackrel{[\hat{A}, \hat{H}] = 0}{=} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{A} |\psi_s(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} a |\psi_s(0)\rangle$

czyli: $\boxed{\hat{A} |\psi_s(t)\rangle = a |\psi_s(t)\rangle}$

3° Obraz Heisenberga jest wygodniejszy w przypadku gdy stany $|\psi_s(t)\rangle$ są bardzo złożone (np. dla układów wielu ciał), a operatory mają prostą postać.

4° Istnieje wiele (nieskończenie) pośrednich obrazów, w których ewoluujemy zarówno stany jak i operatory.

Np. jeśli rozłożymy Hamiltonian na dwie części: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$,

to mojemy ewoluować stany zgodnie z \hat{H}_0 , a operatory - zgodnie z \hat{H}_1 .

5° Od teraz będziemy opuszczać indeks "S" zakładając, że rozważamy obraz Schrödingera: $|\psi(t)\rangle = |\psi_s(t)\rangle$

Operatory kreacji i anihilacji dla oscylatora harmonicznego

Niech $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$ gdzie $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$

Operator \hat{H} ma stany własne $|n\rangle$; $n = 0, 1, 2, \dots$

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) |n\rangle$$

$$\langle x | n \rangle = \varphi_n(x)$$

Zdefiniujemy operator: $a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p}$
i jego sprzężenie hermit.: $a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p}$

$$\text{Stąd } \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger)$$
$$\hat{p} = i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a^\dagger - a)$$

Podstawiając do \hat{H} otrzymujemy:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \frac{m\hbar\omega}{2} (a^\dagger - a)^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} (a + a^\dagger)^2 =$$
$$= -\frac{\hbar\omega}{4} (a^\dagger a^\dagger - a^\dagger a - a a^\dagger + a a - a a - a a^\dagger - a^\dagger a - a^\dagger a^\dagger) =$$
$$= \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + a a^\dagger)$$

Reguły komutacyjne op. a i a^\dagger :

$$[a, a] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p} \right] =$$
$$= i \frac{1}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] + i \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = 0$$

Analogicznie $[a^\dagger, a^\dagger] = ([a, a])^\dagger = 0$

$$[a, a^\dagger] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i \sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} \hat{p} \right] =$$
$$= i \frac{1}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] - i \frac{1}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

Zatem:

$[a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0$
$[a, a^\dagger] = 1$

Czyli $\hat{H} = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$

Rozważmy stan $a^\dagger |n\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{H} a^\dagger |n\rangle &= \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) a^\dagger |n\rangle = \hbar\omega a^\dagger a a^\dagger |n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} a^\dagger |n\rangle = \\ &= \hbar\omega a^\dagger (1 + a^\dagger a) |n\rangle + \frac{\hbar\omega}{2} a^\dagger |n\rangle = \hbar\omega a^\dagger a^\dagger a |n\rangle + \frac{3}{2} \hbar\omega a^\dagger |n\rangle \\ &= a^\dagger \left(\hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) |n\rangle + \hbar\omega |n\rangle \right) = a^\dagger \left(\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \right) |n\rangle \\ &\stackrel{||}{=} \hat{H} |n+1\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} + 1 \right) |n+1\rangle \end{aligned}$$

Czyli $\hat{H} a^\dagger |n\rangle = \hbar\omega \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) a^\dagger |n\rangle$

Zatem $a^\dagger |n\rangle \sim |n+1\rangle$

Analogicznie można pokazać, że $\hat{H} a |n\rangle = \hbar\omega \left(n - 1 + \frac{1}{2} \right) a |n\rangle$ dla $n > 0$.

Rozważmy przypadek: $a |0\rangle$

~~$$\begin{aligned} \hat{H} a |0\rangle &= \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) a |0\rangle = \hbar\omega \left(a^\dagger a^\dagger a + \frac{1}{2} a \right) |0\rangle = \\ &= a \left(\hbar\omega a^\dagger a + \frac{\hbar\omega}{2} \right) |0\rangle \end{aligned}$$~~

Zauważmy że z $\hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) |0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} |0\rangle$

wynika że $a^\dagger a |0\rangle = 0$. Ponieważ $a^\dagger |0\rangle \sim |1\rangle$ zatem musi zachodzić $\boxed{a |0\rangle = 0}$

Podsumowując: operatory a i a^\dagger działając na stanie własne \hat{H} generują stany o energii niższej i wyższej o $\hbar\omega$, przy czym $a |0\rangle = 0$.

Działając sukcesywnie op. a^\dagger na stan podstawowy $|0\rangle$ można otrzymać dowolny stan własny \hat{H} , bo $(a^\dagger)^m |0\rangle \sim |m\rangle$ $m = 1, 2, \dots$

Ponieważ energia kwantowego oscyl. harmonicznego zmienia się dyskretnie, op. a^\dagger i a mają sens operatorów kreacji i anihilacji kwantu energii.

Unormowanie stanów $(a^\dagger)^n |0\rangle$

Szukamy N_n takiego że stan $|n\rangle = N_n (a^\dagger)^n |0\rangle$ jest unormowany tzn. $\langle n|n\rangle = 1$, przy założeniu że $\langle 0|0\rangle = 1$.

Metoda

Ponieważ $|N_0| = 1$ bo $\langle 0|0\rangle = 1$ (2 założenia) zatem wystarczy znaleźć związek rekurencyjny pomiędzy N_n i N_{n-1}

Rozważmy

$$\begin{aligned}\langle n-1|a a^\dagger|n-1\rangle &= |N_{n-1}|^2 \langle 0|a^n (a^\dagger)^n|0\rangle = \\ &= |N_{n-1}|^2 \langle 0|a^{n-1}(1+a^\dagger a)(a^\dagger)^{n-1}|0\rangle = |N_{n-1}|^2 \langle 0|a^{n-1}(a^\dagger)^{n-1}|0\rangle + \\ &+ |N_{n-1}|^2 \langle 0|a^{n-1} a^\dagger a (a^\dagger)^{n-1}|0\rangle = 1 + |N_{n-1}|^2 \langle 0|a^{n-1} a^\dagger a (a^\dagger)^{n-1}|0\rangle \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \text{bo } \langle n-1|n-1\rangle = 1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Rozważmy } a^\dagger a (a^\dagger)^{n-1} &= a^\dagger a a^\dagger (a^\dagger)^{n-2} = a^\dagger (1+a^\dagger a)(a^\dagger)^{n-2} = \\ &= (a^\dagger)^{n-1} + (a^\dagger)^2 a (a^\dagger)^{n-2} = (a^\dagger)^{n-1} + (a^\dagger)^2 (1+a^\dagger a)(a^\dagger)^{n-3} = \\ &= 2(a^\dagger)^{n-2} + (a^\dagger)^3 a (a^\dagger)^{n-3} = (n-1)(a^\dagger)^{n-2} + (a^\dagger)^n a\end{aligned}$$

Zatem

$$\begin{aligned}\langle n-1|a a^\dagger|n-1\rangle &= 1 + |N_{n-1}|^2 (n-1) \langle 0|a^{n-1}(a^\dagger)^{n-1}|0\rangle = \\ &= 1 + (n-1) \langle n-1|n-1\rangle = 1 + (n-1) = n\end{aligned}$$

$$\text{ale } a^\dagger|n-1\rangle = (a^\dagger)^n N_{n-1}|0\rangle = \frac{N_{n-1}}{N_n} N_n (a^\dagger)^n |0\rangle = \frac{N_{n-1}}{N_n} |n\rangle$$

czyli

$$\langle n-1|a a^\dagger|n-1\rangle = \left| \frac{N_{n-1}}{N_n} \right|^2 = n \Rightarrow \boxed{|N_n|^2 = \frac{1}{n} |N_{n-1}|^2}$$

Jest wybieramy $N_n \in \mathbb{R}$ to $N_n = \frac{1}{\sqrt{n}} N_{n-1}$

$$\text{czyli } N_n = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)\dots 1}} \quad N_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

Zatem

$$\boxed{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle}$$

Natadowana cząstka w polu elektromagnetycznym (stosujemy jednostki Gaussa) (63)

Mechanika klasyczna:

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\vec{r}, t) \quad \text{- funkcja Hamiltona}$$

gdzie $\vec{E}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$; $\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

Zauważmy, że f. Hamiltona wyraża się przez potencjały: φ, \vec{A} , a nie przez pola \vec{E}, \vec{B} . Sens fizyczny mają jednak pola \vec{E} i \vec{B} , bo to one określają siłę działającą na ładunek: $\vec{F} = e\vec{E} + e\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}$

Potencjały φ i \vec{A} są natomiast określone z dokładnością do transformacji cechowania:

$$(*) \begin{cases} \varphi_f = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \\ \vec{A}_f = \vec{A} + \vec{\nabla} f \end{cases} \quad \text{gdzie } f(\vec{r}, t) \text{ jest dowolne}$$

Zatem po dokonaniu transformacji (*) funkcja Hamiltona będzie postaci:

$$H_f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}_f(\vec{r}, t) \right)^2 + e\varphi_f(\vec{r}, t) \neq H(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

Jednak H i H_f opisują tę samą sytuację fizyczną. Zauważmy bowiem, że

transformacja cechowania potencjałów pola e.m. indukuje następującą

transformację kanoniczną:

$$\begin{cases} \vec{r} \rightarrow \vec{r} \\ \vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{\nabla} f \end{cases}$$

Ponieważ jest to transformacja kanoniczna zależna od czasu (bo $f = f(\vec{r}, t)$) zatem zmieni się również f. Hamiltona (patrz: własności tr. kanonicznych).

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow H_f(\vec{r}, \vec{p}', t) = H(\vec{r}, \vec{p}, t) - \frac{e}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$$

Jednakże wielkości fizyczne $O(\vec{r}, \vec{p})$ wyznaczone z r-ń Hamiltona przy pomocy H i H_f nie mogą się zmienić, tzn. muszą być niezmiennicze względem tr. cechowania:

$$O(\vec{r}, \vec{p}) = O_f(\vec{r}, \vec{p}')$$

Na przykład pęd kanoniczny \vec{p} nie jest niezmiennikiem cechowania, bo

$$\vec{p}' = \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{\nabla} f$$

Pęd cząstki: $m\vec{v}$ jest niezmiennikiem, bo $m\vec{v} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} = \vec{p}' - \frac{e}{c} \vec{A}'$

Mechanika kwantowa:

(66)

Zgodnie z przepisem konstrukcji operatorów z wielkości klasycznych otrzymujemy

$$\text{Hamiltonian: } \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\vec{r}, t) \quad \text{gdzie } \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

Ewolucja cząstki opisana jest r-nicem Schrödingera:

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

Przyjmijmy, że dokonaliśmy tr. cechowania (*) otrzymując Hamiltonian:

$$\hat{H}_f = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A}_f(\vec{r}, t) \right)^2 + e\varphi_f(\vec{r}, t) \quad ; \quad \vec{A}_f = \vec{A} + \vec{\nabla}f \quad ; \quad \varphi_f = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$$

$$\text{wtedy } (**') \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_f(\vec{r}, t) = \hat{H}_f \psi_f(\vec{r}, t)$$

Funkcja falowa ψ_f opisuje tę samą sytuację fizyczną co funkcja falowa ψ tylko dla innego cechowania potencjałów elektromagnetycznych.

Aby znaleźć związek pomiędzy ψ_f i ψ wykorzystamy relacje:

$$\text{I} \quad \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) \right) e^{i\alpha(x)} \psi(x) = \left(i \frac{d\alpha}{dx} + \beta(x) \right) e^{i\alpha(x)} \psi(x) + e^{i\alpha(x)} \frac{d\psi}{dx} = \\ = e^{i\alpha(x)} \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) + i \frac{d\alpha}{dx} \right) \psi(x)$$

oraz

$$\text{II} \quad \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) \right)^2 e^{i\alpha(x)} \psi(x) = \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) \right) e^{i\alpha(x)} \underbrace{\left(\frac{d}{dx} + \beta(x) + i \frac{d\alpha}{dx} \right) \psi(x)}_{\psi'} = \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) \right) e^{i\alpha(x)} \psi'(x) \\ = e^{i\alpha(x)} \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) + i \frac{d\alpha}{dx} \right) \psi'(x) = e^{i\alpha(x)} \left(\frac{d}{dx} + \beta(x) + i \frac{d\alpha}{dx} \right)^2 \psi(x)$$

W przypadku trójwymiarowym drugą relację można uogólnić do postaci:

$$\text{II} \quad \left(\vec{\nabla} + \vec{\beta}(\vec{r}) \right)^2 e^{i\alpha(\vec{r})} \psi(\vec{r}) = e^{i\alpha(\vec{r})} \left(\vec{\nabla} + \vec{\beta}(\vec{r}) + i(\vec{\nabla}\alpha) \right)^2 \psi(\vec{r})$$

Zauważmy zatem, że jeśli przyjmujemy: $\psi_f(\vec{r}, t) = e^{i\frac{e}{\hbar c} f(\vec{r}, t)} \psi(\vec{r}, t)$ to równanie (**') można zapisać jako:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} \psi_f \right) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} \psi_f + e\varphi e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} \psi_f$$

Korzystając z własności I i II mamy:

$$e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar \left(\frac{-ie}{\hbar c} \right) \frac{\partial f}{\partial t} \right) \psi_f = \frac{1}{2m} e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} + \frac{\hbar}{i} \left(i \frac{e}{\hbar c} \right) (\vec{\nabla} f) \right)^2 \psi_f + e^{-i\frac{e}{\hbar c} f} e\varphi \psi_f \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_f = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} [\vec{A} + \vec{\nabla} f] \right)^2 \psi_f + e \left[\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \right] \psi_f$$

zatem otrzymaliśmy r-nie (**') i pokazaliśmy, że jeśli $\psi(\vec{r}, t)$ spełnia r-nie (**') to $\psi_f(\vec{r}, t)$ spełnia r-nie (**').

Podsumowując:

Transformacja cechowania indukuje lokalną zmianę fazy funkcji falowej:

$$\begin{aligned} \vec{A}_f(\vec{r}, t) &= \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} f(\vec{r}, t) \\ \varphi_f(\vec{r}, t) &= \varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \\ \Psi_f(\vec{r}, t) &= e^{i \frac{e}{\hbar c} f(\vec{r}, t)} \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Mierzalne wielkości fizyczne nie mogą zależeć od cechowania zatem operatory wielkości fizycznych powinny spełniać relację:

$$\langle \Psi_f(t) | \hat{O}_f | \Psi_f(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle$$

Na przykład gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w chwili t w punkcie \vec{r} nie zależy od cechowania:

$$|\Psi_f(\vec{r}, t)|^2 = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

Oznacza to również, że prąd gęstości p-owa też jest niezmiennikiem transformacji cechowania.

Atom wodoru w statycznym, jednorodnym polu magnetycznym.

Rozważmy najpierw cząstkę naładowaną w statycznym, jednorodnym polu \vec{B}

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 - \frac{\hbar}{i} \frac{e}{c} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \frac{\hbar}{i} \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2} A^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 - \frac{e\hbar}{i c} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - 2 \frac{e\hbar}{i c} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2} A^2 \right) \end{aligned}$$

Jeżeli wybierzemy cechowanie kulombowskie to $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$.

$$\text{Wtedy } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{i} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2$$

Dla stałego pola \vec{B} : $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$ ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{B} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{r}) = 0$)

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \right) \Rightarrow B_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ l,m}} \epsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} \epsilon_{klm} B_l x_m = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ l,m}} \epsilon_{ijk} \epsilon_{klm} \delta_{jm} B_l = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j,k,l} \epsilon_{ijk} \epsilon_{klj} B_l = \frac{1}{2} \sum_{j,k,l} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ljk} B_l = \frac{1}{2} \sum_{j,k} (\epsilon_{ijk})^2 B_i = B_i \end{aligned}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{dla ustalonego } i \\ \text{są tylko dwie możliwe} \\ \text{pary } \{j, k\}, \text{ dla których:} \\ \epsilon_{ijk} \neq 0 \end{array} \right\}$

Zatem $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{2mc} \frac{\hbar}{i} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{B} \times \vec{r})^2$

Rozwiemy czołon:

$(\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} = \sum_{i,j,k} \epsilon_{ijk} B_j x_k \frac{\partial}{\partial x_i} = -\sum_{i,j,k} \epsilon_{jik} B_j x_k \frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{i,j,k} \epsilon_{jki} B_j x_k \frac{\partial}{\partial x_i} = \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla})$

oraz

$(\vec{B} \times \vec{r})^2 = \sum_{i,j,k} \epsilon_{ijk} B_j x_k \epsilon_{ilm} B_l x_m = \sum_{i,j,k} B_j x_k B_l x_m \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) = \sum_{j,k} (B_j^2 x_k^2 - B_j x_j B_l x_l) = B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2$

Zatem $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}) + \frac{e^2}{8mc^2} (B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2)$

ale $\hat{L} = (\vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla})$ więc

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e}{2mc} \hat{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8mc^2} (B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2)$

Jeżeli pole magnetyczne jest słabe to ostatni czołon można zwykle zaniedbać

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \hat{\mu} \cdot \vec{B}$

gdzie $\hat{\mu} = \frac{e}{2mc} \hat{L}$ jest operatorem momentu magnetycznego cząstki

Niech pole magnetyczne ma kierunek osi z : $\vec{B} = B \vec{e}_z$. Wtedy

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{eB}{2mc} \hat{L}_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - B \hat{\mu}_z$

Obecność pola magnetycznego powoduje zatem zniesienie $(2l+1)$ -krotnej degeneracji związanej z magnetyczną liczbą kwantową.

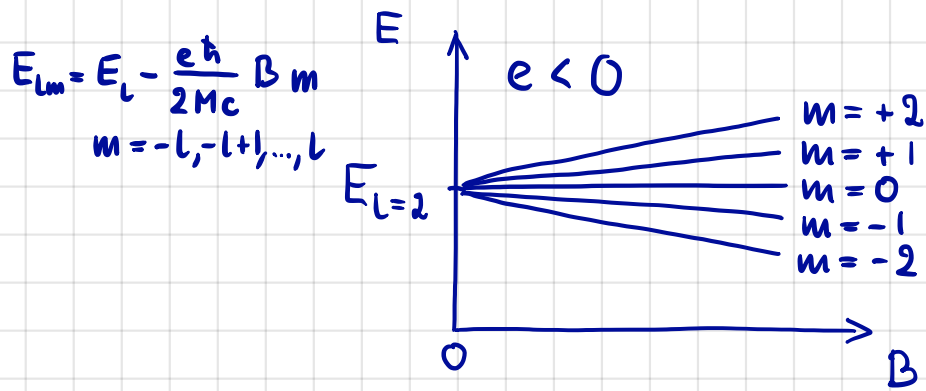
Rozważmy cząstkę poruszającą się w sferycznie symetrycznym potencjale $V(r)$.

Wtedy $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{eB}{2Mc} \hat{L}_z + V(r)$ { oznaczmy masę cząstki przez M aby się nie myliła z magnetyczną liczbą kw. }

Jeśli $B=0$ to $\hat{H} \psi_{Elm}(\vec{r}) = E_l \psi_{Elm}(\vec{r})$ i każda wartość własna E_l jest przynajmniej $(2l+1)$ -krotnie zdegenerowana.

Jeżeli $B \neq 0$ to $\hat{H} \psi_{Elm}(\vec{r}) = (E_l - \frac{e\hbar}{2Mc} B m) \psi_{Elm}(\vec{r})$

bo $\hat{L}_z \psi_{Elm}(\vec{r}) = \hbar m \psi_{Elm}(\vec{r})$



W polu magnetycznym multiplet stanów o ustalonym l ulega rozszczepieniu na $2l+1$ stanów o różnych liczbach m .

Dla słabych pól magnetycznych rozszczepienie stanów o różnych magnetycznych liczbach kwantowych rośnie liniowo z B .

To zjawisko nazywa się efektem Zeemana.

W przypadku atomu wodoru umieszczonego w słabym, jednorodnym polu magnetycznym mamy:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \hat{\mu}_p \cdot \vec{B} - \hat{\mu}_e \cdot \vec{B} - \frac{e^2}{r}$$

gdzie $\hat{\mu}_p = \frac{e}{2m_p c} \hat{L}_p$; $\hat{\mu}_e = \frac{e}{2m_e c} \hat{L}_e$

Ponieważ $m_p \approx 1800 m_e$ zatem możemy zaniedbać człon $\hat{\mu}_p \cdot \vec{B}$.

Jeśli ponadto przyjmiemy masę zredukowaną $\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{1}{\frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}} \approx m_e$ to możemy sprowadzić atom wodoru do ruchu elektronu wokół nieruchomego protonu:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \hat{\mu}_e \cdot \vec{B} - \frac{e^2}{r}$$

R-lic własne ma postać: $\hat{H} \chi_{nlm}(\vec{r}) = E_{nlm} \chi_{nlm}(\vec{r})$

Funkcje własne są takie same jak dla przypadku $B=0$, natomiast energie własne:

$$(*) E_{nlm} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{e\hbar}{2m_e c} B m \quad ; \quad \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l \end{aligned}$$

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} - \text{magneton Bohra}$$

$|e|$ - ładunek elektronu

m_e - masa elektronu

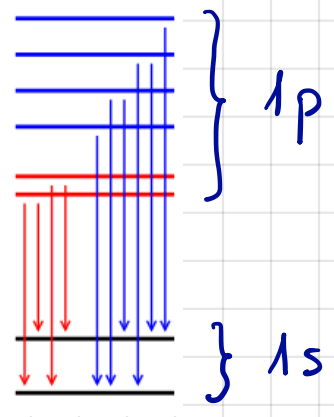
$$E_{nlm} = -\frac{e^2}{2an^2} + \mu_B B m \quad ; \quad a - \text{promień Bohra}$$

Magneton Bohra jest wygodną jednostką do wyrażania momentów magnetycznych w układach elektronowych.

Porównanie z danymi eksperymentalnymi wskazuje jednak, że wzór (*) nie daje poprawnego rozszczepienia stanów atomu wodoru.

Na przykład stan podstawowy (1s) rozszczepia się na dwa stany. Stan wzbudzony 1p rozszczepia się na sześć stanów.

Strzałki oznaczają obserwowane przejścia elektromagnetyczne należące do serii Lymana



Tymczasem stan podstawowy zawiera tylko stan o $m=0$ i nie powinien ulec rozszczepieniu. Stan 1p odpowiada $l=1$ i zawiera 3 podstany magnetyczne ($m=-1, 0, 1$), zatem powinien rozszczepić się na 3 stany.

Spin

Wyjaśnienie (Pauli): Elektron posiada dodatkowy, wewnętrzny stopień swobody, który sprzęga się z polem elektromagnetycznym podobnie jak orbitalny moment pędu. Ten dodatkowy stopień swobody nazywa się spinem.

Ponieważ stan 1s rozszczepia się na 2 stany zatem postulujemy istnienie wewnętrznego momentu pędu elektronu, który może przyjmować tylko dwie wartości kątów na wybraną oś.

Zauważmy, że orbitalny moment pędu nie spełnia takiego warunku.

Czy zatem można skonstruować operatory działające w dwuwymiarowej przestrzeni Hilberta i spełniające relacje komutacyjne op. momentu pędu?

TAK!

Operatory w dwuwymiarowej p. Hilberta w ustalonej reprezentacji wyglądają jak macierze 2×2 .

Zatem szukamy macierzy: $S_1, S_2, S_3, S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ o własnościach:

(*) $[S_i, S_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} S_k ; [S_i, S^2] = 0 ; S_i^\dagger = S_i$

Okazuje się, że macierze: $S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$; $i=1,2,3$ spełniają warunki (*)

gdzie

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

nazywamy macierzami Pauliego

Na przykład: $[S_1, S_2] = i\hbar S_3$

$$\begin{aligned} [S_1, S_2] &= S_1 S_2 - S_2 S_1 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_1 \sigma_2 - \sigma_2 \sigma_1) = \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) = \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \right) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\hbar}{2} \sigma_3 = i\hbar S_3 \end{aligned}$$

Zauważmy, że:

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = \frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Stąd widać, że wektory: $\vec{U}_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ i $\vec{U}_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ są wektorami własnymi macierzy S_3 i S^2 :

$$\begin{cases} S_3 \vec{U}_+ = \frac{\hbar}{2} \vec{U}_+ ; & S_3 \vec{U}_- = -\frac{\hbar}{2} \vec{U}_- \\ S^2 \vec{U}_+ = \frac{3}{4} \hbar^2 \vec{U}_+ ; & S^2 \vec{U}_- = \frac{3}{4} \hbar^2 \vec{U}_- \end{cases}$$

Porównując te wyrażenia z relacjami dla operatorów orbitalnego mom. pędu:

$$\begin{cases} \hat{L}_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle \\ \hat{L}^2 |lm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |lm\rangle \end{cases}$$

Widać, że wektory \vec{U}_+ , \vec{U}_- są reprezentacjami stanów $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ i $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$. Stany te tworzą bazę ortonormalną w dwuwymiarowej p. Hilberta opisującej spinowy stopień swobody elektronu.

Operatory spinu: \hat{S} mają postać macierzy $\frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ w reprezentacji wyznaczonej przez bazę: $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$

Zachodzą relacje:

$$\begin{aligned} (*) \quad \hat{S}_3 |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle &= \pm \frac{1}{2} \hbar |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}^2 |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

Spinowy stopień swobody można włączyć do opisu elektronu przez rozszerzenie przestrzeni Hilberta:

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$$

gdzie $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ jest dwuwymiarową przestrzenią, w której działają operatory \vec{S} .

Zatem stan elektronu ma w ogólności postać:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} c_{nm}(t) |\varphi_n\rangle |\frac{1}{2} m\rangle \quad ; \quad \sum_n \sum_{m=\pm\frac{1}{2}} |c_{nm}(t)|^2 = 1$$

gdzie $|\varphi_n\rangle$ jest bazą ortonormalną w p. \mathcal{H} .

W reprezentacji położeniowej w \mathcal{H} , oraz w reprezentacji: $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$; $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ otrzymujemy:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n \left(c_{n\frac{1}{2}}(t) \varphi_n(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_{n-\frac{1}{2}}(t) \varphi_n(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

$$(***) \quad \psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \sum_n c_{n\frac{1}{2}}(t) \varphi_n(\vec{r}) \\ \sum_n c_{n-\frac{1}{2}}(t) \varphi_n(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

Widać zatem, że w tej reprezentacji funkcja falowa jest układem dwóch funkcji ψ_+ i ψ_- , gdzie $|\psi_+(\vec{r}, t)|^2$ i $|\psi_-(\vec{r}, t)|^2$ są gęstościami p-stwa znalezienia elektronu w punkcie \vec{r} , w chwili t o nucie spinu na oś z równą $+\frac{\hbar}{2}$ i $-\frac{\hbar}{2}$, odpowiednio.

Oczywiście zachodzi warunek normowania: $\int d^3r (|\psi_+(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_-(\vec{r}, t)|^2) = 1$

Terminologia: obiekt (***) nazywamy spinorem.

Uwagi

- Poprzez bezpośrednią konstrukcję pokazaliśmy, że możliwe jest utworzenie operatorów o własnościach op. momentu pędu, których stany własne odpowiadają połowiczej wartości mom. pędu: $\frac{1}{2}\hbar$.

Ten wewnętrzny stopień swobody elektronu nazywamy spinem.

- Spin i orbitalny moment pędu można dodawać (zgodnie z regułami mech. kwantowej).

To znaczy, np. dla układu kilku cząstek, można mówić o całkowitym momencie pędu będącym wypadkową spinów i orbitalnych mom. pędu.

- Interpretacja spinu jako stanu opisującego wirujący elektron (błąk) ^(71b)
jest niepoprawna.

Spinienie spinu z polem magnetycznym.

Przez analogię z orbitalnym momentem pędu spodziewamy się, że ze spinem jest związany moment magnetyczny i zachodzi:

$$\hat{\mu} = g \frac{e}{2m_e c} \hat{S}$$

gdzie g jest pewną stałą (w przypadku orbitalnego mom. pędu $g=1$).

Zatem równanie opisujące ruch elektronu w polu elektromagnetycznym z uwzględnieniem spinu ma postać:

$$(*) \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\varphi(\vec{r}, t) - g \frac{e}{2m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

gdzie $\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}, t) \\ \psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$; $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$; $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$

Równanie (*) nazywa się równaniem Pauliego.

Aby odtworzyć dane eksperymentalne należy przyjąć $g = 2.0023$

Uwagi

- Wielkość g można wyznaczyć w ramach relatywistycznej wersji mechaniki kwantowej opartej na γ -niu Diraca.

Spin pojawia się tam automatycznie, tzn. nie trzeba go oddzielnie postulować tak jak w nierelatywistycznej mechanice kwantowej

- Inne cząstki elementarne również posiadają wektorowy moment pędu (spin): proton, neutron, mion, taon, kwarki, neutrino,...

Są też cząstki posiadające całkowity wekt. mom. pędu: foton, gluony, mezony,...

Czynnik g może mieć inną wartość dla tych cząstek, np.

dla protonu: $g \approx 5.6$

dla neutronu: $g \approx -3.8$

Dodawanie momentów pędu

Rozważmy dwie cząstki. Jedna znajduje się w stanie

$$|l_1 m_1\rangle, \text{ tzn. } \begin{cases} \hat{L}^2 |l_1 m_1\rangle = \hbar^2 l_1(l_1+1) |l_1 m_1\rangle \text{ oraz} \\ \hat{L}_z |l_1 m_1\rangle = \hbar m_1 |l_1 m_1\rangle \end{cases}$$

Druga znajduje się w stanie $|l_2 m_2\rangle$ tzn

$$\begin{cases} \hat{L}^2 |l_2 m_2\rangle = \hbar^2 l_2(l_2+1) |l_2 m_2\rangle \\ \hat{L}_z |l_2 m_2\rangle = \hbar m_2 |l_2 m_2\rangle \end{cases}$$

Jaki całkowity moment pędu będzie mieć para cząstek?

Jeśli \mathcal{H}_1 jest p. Hilberta pierwszej cząstki, a \mathcal{H}_2 - p. Hilberta drugiej cząstki tzn. $|l_1 m_1\rangle \in \mathcal{H}_1$ i $|l_2 m_2\rangle \in \mathcal{H}_2$ to

stan pary cząstek: $|l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

Dla ustalonego l_1 i l_2 : $\dim \mathcal{H}_1 = 2l_1 + 1$; $\dim \mathcal{H}_2 = 2l_2 + 1$

oraz $\dim \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$

Musimy zatem wyróżnić operatory $\hat{L}(1)$ działające tylko w \mathcal{H}_1 i operatory $\hat{L}(2)$ - działające tylko w \mathcal{H}_2 .

Operator całkowitego momentu pędu: $\hat{L} = \hat{L}(1) + \hat{L}(2)$

Oczywiście operatory $\hat{L}(1)$ i $\hat{L}(2)$ komutują ze sobą:

$$[\hat{L}_i(1), \hat{L}_j(2)] = 0$$

bo działają w różnych przestrzeniach Hilberta.

Zauważmy że

$$\hat{L}_z |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = (\hat{L}_z(1) + \hat{L}_z(2)) |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = \\ = \hbar m_1 |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle + \hbar m_2 |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = \hbar (m_1 + m_2) |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle$$

Zatem stan $|l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle$ jest stanem własnym op. \hat{L}_z
czyli stan dwóch cząstek ma dobrze ustalony kąt mom.
pędu na oś z.

Rozważmy teraz

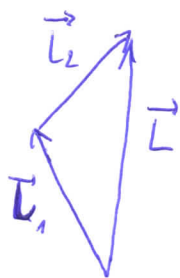
$$\hat{L}^2 |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = (\hat{L}(1) + \hat{L}(2))^2 |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = \\ = (\hat{L}^2(1) + \hat{L}^2(2) + 2\hat{L}(1) \cdot \hat{L}(2)) |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = \\ = (\hbar^2 l_1(l_1+1) + \hbar^2 l_2(l_2+1)) |l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle + \text{coś}$$

Zatem w ogólności stan $|l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle$ nie jest stanem
własnym op. \hat{L}^2 .

Można go zapisać jako superpozycję takich stanów:

$$|l_1 m_1\rangle |l_2 m_2\rangle = \sum_{L \geq M} c_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM} |LM\rangle \quad \text{gdzie } M = m_1 + m_2$$

Na całkowite L mamy ponadto dodatkowe ograniczenie
"geometryczne": $l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|$



Zatem

$$(*) |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle = \sum_{L \geq M} c_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{LM} |LM\rangle$$

$l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|$

$c_{l_1, m_1, l_2, m_2}^{LM} \stackrel{\text{ozn.}}{=} \langle LM | l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle$ - Współczynniki Clebscha-Gordana

Relacje (*) można odwrócić:

$$|LM\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | LM \rangle |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle$$

gdzie $|\langle LM | l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle|^2$ jest p-stwem, że w stanie $|l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle$ całkowity moment pędu wynosi $\hbar L$, a lub p-stwem, że w stanie $|LM\rangle$ pierwsza cząstka ma mom. pędu $\hbar l_1$, a druga - $\hbar l_2$.

Zachodzą bowiem relacje:

$$\langle LM | l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle^* = \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | LM \rangle$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_L \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | LM \rangle \langle LM | l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 \rangle = \delta_{l'_1, l_1} \delta_{l'_2, l_2} \\ \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ M = m_1 + m_2}} \langle LM | l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | L' M' \rangle = \delta_{LL'} \delta_{MM'} \end{array} \right.$$

Przykład

Rozważmy dwie cząstki o spinie $\frac{1}{2}\hbar$: $|\frac{1}{2} m_1\rangle$ i $|\frac{1}{2} m_2\rangle$

Znajdźmy rozkład stanu $|\frac{1}{2} m_1\rangle |\frac{1}{2} m_2\rangle$ na stany o dobrzym spinie całkowitym.

1) Zauważmy że w przypadku gdy $m_1 = m_2 = \pm \frac{1}{2}$ rozkładanie jest nieuniknione:

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |1 1\rangle$$

$$|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle = |1 -1\rangle$$

2) przypadek $m_1 = \frac{1}{2}$ i $m_2 = -\frac{1}{2}$ lub $m_1 = -\frac{1}{2}$, $m_2 = \frac{1}{2}$.

Skonstruujmy operatory:
$$\begin{cases} \hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \\ \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \end{cases}$$

zatem
$$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \\ \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \end{cases}$$

oraz
$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)^2 - \frac{1}{4}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)^2 + \hat{S}_z^2 = \\ &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) + \frac{1}{2}(\hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_- \hat{S}_+) + \hat{S}_z^2 \end{aligned}$$

ale
$$\begin{aligned} [\hat{S}_+, \hat{S}_-] &= [\hat{S}_x + i\hat{S}_y, \hat{S}_x - i\hat{S}_y] = i[\hat{S}_y, \hat{S}_x] - i[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \\ &= 2\hbar \hat{S}_z \end{aligned}$$

zatem
$$\hat{S}^2 = \hat{S}_z^2 + 2\hbar \hat{S}_z + 2\hat{S}_- \hat{S}_+ = \hat{S}_z^2 - 2\hbar \hat{S}_z + 2\hat{S}_+ \hat{S}_-$$

Rozważmy stan: $\hat{S}_+ |s m_s\rangle$

$$\hat{S}_z(\hat{S}_+ |s m_s\rangle) = \left\{ \begin{aligned} [\hat{S}_z, \hat{S}_+] &= [\hat{S}_z, \hat{S}_x] + i[\hat{S}_z, \hat{S}_y] = \\ &= i\hbar \hat{S}_y - i\hbar \hat{S}_x = \hbar(\hat{S}_x + i\hat{S}_y) = \hbar \hat{S}_+ \end{aligned} \right\} =$$

$$= (\hbar \hat{S}_+ + \hat{S}_+ \hat{S}_z) |s m_s\rangle = (\hbar \hat{S}_+ + \hat{S}_+ \hbar m_s) |s m_s\rangle = \hbar(m_s + 1)(\hat{S}_+ |s m_s\rangle)$$

zatem (*)
$$\hat{S}_+ |s m_s\rangle \sim |s m_s + 1\rangle$$

bo zachodzi także
$$\hat{S}^2(\hat{S}_+ |s m_s\rangle) = \hbar^2 s(s+1)(\hat{S}_+ |s m_s\rangle)$$

bo
$$[\hat{S}^2, \hat{S}_+] = 0$$

Analogicznie można pokazać, że

$$(*) \hat{S}_- |s m_s\rangle \sim |s m_s - 1\rangle$$

Zatem operatory \hat{S}_\pm podwyższają (lub obniżają) kąt spinu na \hbar z 0 na \hbar .

Wyznamy teraz współczynniki proporcjonalności w relacjach (*)

W tym celu wzacimy:

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- |s m_s\rangle = \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + 2\hbar \hat{S}_z) |s m_s\rangle = \frac{1}{2} (\hbar^2 s(s+1) - \hbar^2 m_s^2 + 2\hbar^2 m_s) |s m_s\rangle$$

$$\hat{S}_+ \hat{S}_- |s m_s\rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 (s(s+1) - m_s(m_s-1)) |s m_s\rangle$$

czyli $\langle s m_s | \hat{S}_+ \hat{S}_- |s m_s\rangle = \frac{\hbar^2}{2} (s(s+1) - m_s(m_s-1))$

ale $\hat{S}_+ = \hat{S}_-^\dagger$ czyli

$$\langle s m_s | \hat{S}_+ \hat{S}_- |s m_s\rangle = \langle s m_s | \hat{S}_-^\dagger \hat{S}_- |s m_s\rangle$$

zatem jeśli oznaczymy $\hat{S}_- |s m_s\rangle = A(s, m_s) |s m_s - 1\rangle$ to

$$\langle s m_s | \hat{S}_-^\dagger \hat{S}_- |s m_s\rangle = |A(s, m_s)|^2 = \frac{\hbar^2}{2} (s(s+1) - m_s(m_s-1))$$

czyli $A(s, m_s) = e^{i\alpha} \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)}$

ORAZ
$$(**) \begin{cases} \hat{S}_- |s m_s\rangle = e^{i\alpha} \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} |s m_s - 1\rangle \\ \hat{S}_+ |s m_s\rangle = e^{i\alpha} \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} |s m_s + 1\rangle \end{cases}$$

- Drugi ze wzorów (**) można wyprowadzić analogicznie wpatrując $\hat{S}_- \hat{S}_+ |s m_s\rangle$

- Czynniki fazowy $\alpha \in \mathbb{R}$ jest dowolny. Zwykle przyjmujemy $\alpha=0$.

- Równania (**) są słuszne również dla op. \hat{L} .

Możemy skonstruować operatory \hat{S}_+ i \hat{S}_- w p. $\mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2$: (77)

$$\begin{cases} \hat{S}_+ = \hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2) \\ \hat{S}_- = \hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2) \end{cases}$$

z r-ń (xx) wynika, że

$$\hat{S}_- |11\rangle = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sqrt{2} |10\rangle = \hbar |10\rangle$$

z drugiej strony jednak:

$$\begin{aligned} \hat{S}_- |11\rangle &= \hat{S}_- \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \left(\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2) \right) \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \right) = \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{aligned}$$

zatem otrzymaliśmy:

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

jest więc oczywiste, że

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Odnosząc powyższe relacje otrzymujemy szereg wyrażenia:

$$\begin{cases} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = |11\rangle & \rightarrow \langle 11 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = 1 \\ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) & \rightarrow \langle 00 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ & \langle 10 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |00\rangle) & \rightarrow \langle 00 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ & \langle 10 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle = |1-1\rangle & \rightarrow \langle 1-1 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = 1 \end{cases}$$

Przy okazji wyznaczaliśmy wsp. Clebscha-Gordana

Ważne: dwie cząstki o spinie $\frac{1}{2}\hbar$ mają spin całkowity 0
 Ogólnie: parzysta liczba cząstek o spinie półokowym ma zawsze całkowity spin.

Niech \hat{H} opisuje układ N cząstek tego samego rodzaju, tzn. nierozróżnialnych ze względu na masę, spin lub sposób oddziaływania:

$$\hat{H} = \hat{H}(1, 2, \dots, N)$$

gdzie "i" określa współrzędne i-tej cząstki: np \vec{r}_i lub dla cząstek obdarzonych spinem $\frac{1}{2}\hbar$: (\vec{r}_i, σ_i) gdzie $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$.

Równanie Schrödingera ma postać:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(1, 2, \dots, N, t) = \hat{H} \Psi(1, 2, \dots, N, t)$$

gdzie f. falowa Ψ opisuje ruch N ciał.

Naprzekład dla N identycznych cząstek bezspinowych:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$$

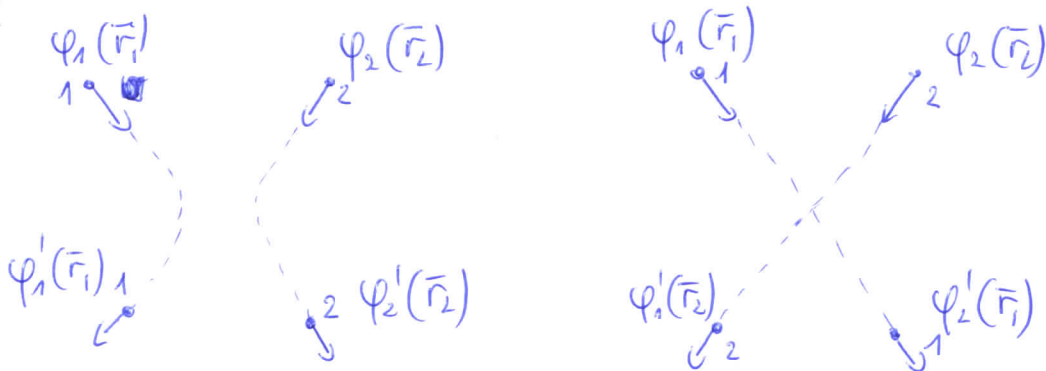
Wielkość $|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$ ma sens gęstości p-stwa znalezienia jednej cząstki w \vec{r}_1 , drugiej w \vec{r}_2 , i.t.d.

$$\text{Zatem } \Psi \text{ jest unormowana: } \int d^3r_1 \dots d^3r_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1$$

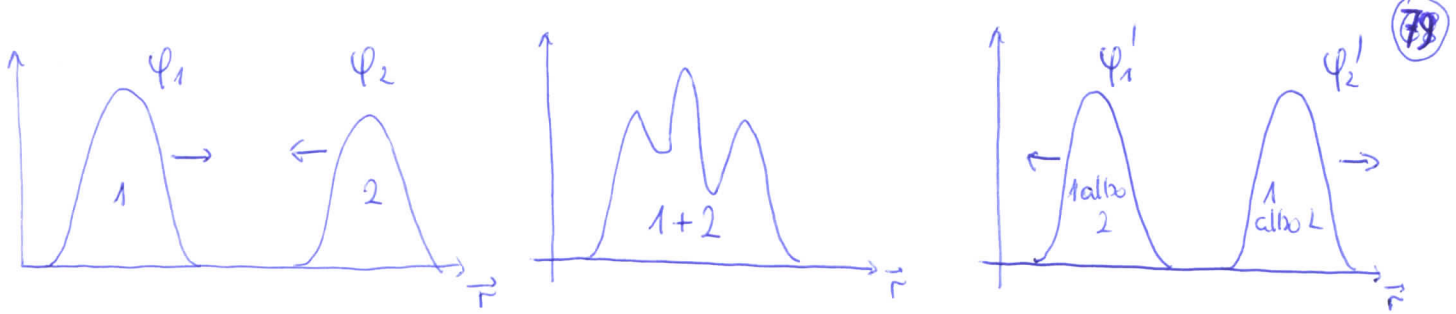
co oznacza, że p-stwo znalezienia wszystkich cząstek gdziekolwiek w przestrzeni jest równe 1.

Nierozróżnialność cząstek w mechanice kwantowej oznacza, że

procesy:



są nierozróżnialne.



Zatem wzajemnie r -nie (*) powinno dawać takie same przewidywania niezależnie od permutacji argumentów f. falowej ψ .
Rozważmy operator \hat{P}_{ij} zdefiniowany w następujący sposób:

$$\hat{P}_{ij} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N, t) = \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N, t)$$

Oczywiście $\hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N, t) = \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N, t)$

czyli $\hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$

Jeśli ψ spełnia r -nie (*) to $\hat{P}_{ij} \psi$ też spełnia r -nie (*):

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_{ij} \psi = \hat{P}_{ij} \hat{H} \hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \psi$$

ale $\hat{P}_{ij} \hat{H} \hat{P}_{ij} = \hat{H}(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$

bo cząstki mają takie same masy, spiny i są niewzajemnie zległe na oddziaływanie.

Np. Niech: $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sigma(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

Widać, że $\hat{P}_{ij} \hat{H} \hat{P}_{ij} = \hat{H}$, bo wszystkie masy są równe, oraz

$$\sigma(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sigma(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$$

Zatem $\hat{P}_{ij} \hat{H} \hat{P}_{ij} = \hat{H} \Rightarrow [\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$ dla dowolnych $i, j = 1, 2, \dots, N$.

Więc ostatecznie uobrodziliśmy, że

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_{ij} \psi = \hat{H} \hat{P}_{ij} \psi \quad \text{dla dowolnych } i, j = 1, \dots, N$$

Dowolny pomiar wykonany na f. falowej $\psi(1,2,\dots,N,t)$ i f. falowej $\hat{P}_{ij} \psi(1,2,\dots,N,t)$ powinien dawać ten sam wynik dla dowolnych $i, j = 1, 2, \dots, N$, czyli

$$|\hat{P}_{ij} \psi(1,2,\dots,N,t)|^2 = |\psi(1,2,\dots,N,t)|^2$$

↑ zasada nierozróżnialności cząstek

Zatem $\hat{P}_{ij} \psi = \pm \psi$

Fakt eksperymentalny.

W przyrodzie realizują się tylko dwa typy symetrii permutacyjnej: całkowicie symetryczna i całkowicie antysymetryczna

Cząstki o spinie całkowitym: $0\hbar, 1\hbar, 2\hbar, \dots$ charakteryzują się funkcją falową całkowicie symetryczną - BOZONY

Cząstki o spinie półcałkowitym: $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \dots$ charakteryzują się funkcją falową całkowicie antysymetryczną: FERMIONY

Zauważmy, że dla fermionów: $\psi(1,2,\dots,i,\dots,i,\dots,N) = 0$, gdzie "i" oznacza współrzędne przestrzenne i spinowe cząstki. To oznacza, że nie ma zjawiska dwóch identycznych fermionów w tym samym punkcie w przestrzeni i w tym samym stanie spinowym wynosi zero.

Zasada Pauliego

Dwa fermiony (identyczne) nie mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym (fn. stanie opisanym tymi samymi liczbami kwantowymi)

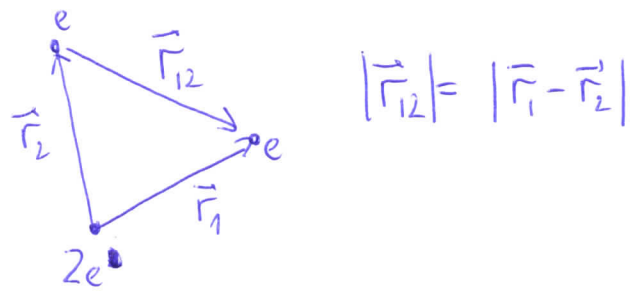
Konsekwencja:

Układy identycznych bozonów i fermionów mają całkowicie odmienne własności fizyczne.

Przykład: Stan podstawowy atomu helu w przybliżeniu variacyjnym.

Rozważmy układ dwóch elektronów poruszających się w polu kulombowskim jądra o ładunku Ze ($Z=2$).
Hamiltonian ruchu względnego elektronów względem jądra jest postaci:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}}$$



W pierwszym przybliżeniu możemy użyć funkcji falowej wyznaczonej dla atomu wodoru w stanie podstawowym:

$$(*) \chi_{100}(\vec{r}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} e^{-r/a} \quad \text{gdzie} \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

Zatem w pierwszym przybliżeniu możemy ~~użyć~~ napisać funkcję falową dwóch elektronów jako iloczyn dwóch f. falowych typu (*):

$$\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{4}{4\pi} \left(\frac{2^{3/2}}{a^{3/2}}\right)^2 e^{-2\left(\frac{r_1+r_2}{a}\right)}$$

"2" wzięta się stąd, że
w r-niu (*): $e^2 \rightarrow 2e^2$
bo jądro helu ma ładunek $2e$

Czyli

$$(**) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \frac{2^3}{a^3} e^{-2 \frac{r_1+r_2}{a}}$$

Zauważmy, że powyższa funkcja jest symetryczna względem na przemianienie $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$.

Jednak całkowita f-falowa dwóch elektronów musi być antysymetryczna. To oznacza, że część spinowa f-falowej musi być antysymetryczna, zatem dwa elektrony muszą się znajdować w stanie o całkowitym spinie równym 0, bo

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

czyli pełna f-falowa dwóch elektronów będzie postaci:

$$\Psi_{00}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |00\rangle$$

\uparrow część symetr. \uparrow część antysym.

i jako całość będzie antysymetryczna.

Gdyby zatem χ było antysymetryczne to spin parę elektronów musiałby być równy 1h. Taki stan, jednak, jak się okazuje, odpowiada stanowi wzbudzonemu jądra helu.

Korzystając z (***) możemy oszacować energię stanu podst. wyznaczając wartość oczekiwaną: $\langle \hat{H} \rangle_x$

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_x &= \langle \hat{H}_0 \rangle_x + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_x = -2 \frac{\mu 4e^4}{2\hbar^2} + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_x = \\ &= -4 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} + \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_x \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_{\chi} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{\pi} \frac{8}{a^3} e^{-2\frac{r_1+r_2}{a}} \frac{e^2}{|r_1-r_2|} \frac{1}{\pi} \frac{8}{a^3} e^{-2\frac{r_1+r_2}{a}} = \\ &= \frac{1}{\pi^2} \frac{64}{a^6} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|r_1-r_2|} e^{-4\frac{r_1+r_2}{a}} = \frac{5}{4} \frac{e^2}{a} \end{aligned}$$

zatem

$$E_0 \approx -4 \frac{e^2}{a} + \frac{5}{4} \frac{e^2}{a} = -4 \frac{e^2}{a} \left(1 - \frac{5}{16}\right) = -\frac{11}{4} \frac{e^2}{a}$$

Energia jonizacji helu: energia potrzebna do wyrwania jednego elektronu:

$$J = -2 \frac{e^2}{a} + \frac{11}{4} \frac{e^2}{a} = \frac{e^2}{a} \left(-\frac{8}{4} + \frac{11}{4}\right) = \frac{3}{4} \frac{e^2}{a}$$

$$J_{\text{exp}} \approx 0.9035 \frac{e^2}{a} > J$$

W naszym podejściu zaniedbaliśmy jednak całkowicie zmianę χ pod wpływem odpychania kulombowskiego elektronów.

Podejście wariacyjne:

Dopuszczamy zmianę $\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ i parametryzujemy jej zakres zmienności przy pomocy ustalenia parametrów:

$$\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{a}); \quad \vec{a} = (a_1, \dots, a_n)$$

Następnie minimalizujemy: $\langle \hat{H} \rangle_{\chi(\vec{a})}$ w funkcji parametrów \vec{a} .

Tak znalezione oszacowanie na energię stanu podstawowego układu będzie spełniało nierówność:

$$E_0^{\text{exact}} \leq E_0 = \langle \hat{H} \rangle_{\chi(\vec{a})}$$

Dowód

Z założenia $\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0^{exact}|\psi_0\rangle$

gdzie $|\psi_0\rangle$ jest dokładnym stanem podstawowym układu
ponieważ $|\chi(\vec{a})\rangle$ jest tylko przybliżeniem $|\psi_0\rangle$ zatem

~~Wtedy~~ $|\chi(\vec{a})\rangle = a|\psi_0\rangle + b|\psi_\perp\rangle$

gdzie $\langle\psi_0|\psi_\perp\rangle = 0$ i $|a|^2 + |b|^2 = 1$, bo $\langle\chi(\vec{a})|\chi(\vec{a})\rangle = 1$

Czyli

$$\langle\hat{H}\rangle_{\chi(\vec{a})} = \langle\chi(\vec{a})|\hat{H}|\chi(\vec{a})\rangle = |a|^2\langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle + b^*a\langle\psi_\perp|\hat{H}|\psi_0\rangle + a^*b\langle\psi_0|\hat{H}|\psi_\perp\rangle + |b|^2\langle\psi_\perp|\hat{H}|\psi_\perp\rangle$$

ale $\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0^{exact}|\psi_0\rangle$ zatem

$$\langle\hat{H}\rangle_{\chi(\vec{a})} = |a|^2 E_0^{exact} + |b|^2\langle\psi_\perp|\hat{H}|\psi_\perp\rangle$$

ponieważ jednak $|\psi_\perp\rangle$ nie jest stanem podstawowym więc

$$\langle\psi_\perp|\hat{H}|\psi_\perp\rangle > E_0^{exact}$$

czyli

$$\langle\hat{H}\rangle_{\chi(\vec{a})} > E_0^{exact}$$

c.u.d

Rozważmy tylko jeden parametr wariacyjny: Z

$$\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z) = \frac{1}{\pi} \frac{Z^3}{a^3} e^{-Z \frac{r_1+r_2}{a}}$$

tutaj sprawdzić, że $\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z)$ jest unormowana dla każdego Z :

$$\int d^3r_1 d^3r_2 |\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, Z)|^2 = 1$$

Wyznaczamy $\langle \hat{H} \rangle_{\chi(z)}$

$$\langle \hat{H} \rangle_{\chi(z)} = \langle \hat{H}_0 \rangle_{\chi(z)} + \left\langle \frac{e^L}{r_{12}} \right\rangle_{\chi(z)}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_0 \rangle_{\chi(z)} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{\pi^2} \frac{z^6}{a^6} e^{-\frac{z(r_1+r_2)}{a}} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} (p_1^2 + p_2^2) - \frac{2e^L}{r_1} - \frac{2e^L}{r_2} \right) e^{-\frac{z(r_1+r_2)}{a}} = \\ &= z^2 \frac{e^L}{a} - 4z \frac{e^L}{a} = \frac{e^L}{a} (z^2 - 4z) \end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{e^L}{r_{12}} \right\rangle_{\chi(z)} = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{\pi^2} \frac{z^6}{a^6} e^{-2z \frac{r_1+r_2}{a}} \frac{e^L}{r_{12}} = \frac{5}{8} z \frac{e^L}{a}$$

zatem

$$\begin{aligned} E(z) = \langle \hat{H} \rangle_{\chi(z)} &= \frac{e^L}{a} (z^2 - 4z + \frac{5}{8}z) = \frac{e^L}{a} z (z - 4 + \frac{5}{8}) = \\ &= \frac{e^L}{a} z (z - \frac{27}{8}) \end{aligned}$$

zatem $z_{\min} = \frac{27}{16}$

czyli oszacowanie na energię stanu podstawowego wynosi:

$$E(z_{\min}) = E\left(\frac{27}{16}\right) = -\frac{729}{256} \frac{e^L}{a} < -\frac{11}{4} \frac{e^L}{a}$$

Zatem energia jonizacji:

$$J = -2 \frac{e^L}{a} + \frac{729}{256} \frac{e^L}{a} = \frac{217}{256} \frac{e^L}{a} \approx 0.85 \frac{e^L}{a}$$

W porównaniu z Wert. exp. $J_{\text{exp}} \approx 0.9035 \frac{e^L}{a}$

} teoria i eksperyment

Zwiększając ilość parametrów wariacyjnych można poprawić ten wynik do dokładności rzędu 10^{-6} .

Mechanika kwantowa

Mechanika kwantowa układów wielu cząstek

Kwantowa teoria pola elektromagnetycznego (elektrodynamika kwantowa)

Fizyka ciała stałego:

Własności materiałów:
elektryczne, magnetyczne,
optyczne, mechaniczne

Wybrane zjawiska kwantowe:

- magnetyzm,
- nadprzewodnictwo,
- kwantowy efekt Halla,
- gigantyczny magnetoopór,
- topologiczne izolatory i nadprzewodniki,
- spintronika,...

Fizyka jądrowa

- struktura i własności jąder atomowych
- spektroskopia
- reakcje jądrowe (fuzja, rozszczepienie)
- granice stabilności jąder (jądra superciężkie)

Fizyka atomowa i molekularna

struktura atomów,
molekuł, spektroskopia,
procesy jonizacji

Optyka kwantowa

- Manipulacja atomami przy pomocy światła (laserów)
- Gazy atomowe fermionowe i bozonowe (mikstury).
- Kondensacja Bosego-Einsteina.
- Sieci optyczne
- Kwantowa turbulencja: wiry kwantowe, solitony, wzbudzenia topologiczne
- Atomtronika

Kwantowe teorie pola oddziaływań fundamentalnych:
chromodynamika kwantowa,
teoria oddz. elektroślabych,
Model standardowy (MS)

Fizyka cząstek elementarnych

- struktura i własności cząstek elementarnych
- zderzenia jąder o wielkich energiach: procesy produkcji cząstek
- egzotyczne fazy: plazma kwarkowo-gluonowa

Inżynieria materiałowa:

Poszukiwanie/projektowanie materiałów/struktur o żądanych właściwościach elektrycznych, optycznych, mechanicznych:

nanorurki
kropki kwantowe
grafen
nadprzewodniki wysokotemp.
...

Astrofizyka

- ewolucja gwiazd,
- wytwarzanie pierwiastków w gwiazdach,
- fizyka gwiazd neutronowych,
- wybuchy supernowych

Chemia fizyczna

Teoria wiązań chemicznych,
dynamika reakcji chemicznych,
reakcje molekuł, dysocjacja molekuł, polimery

Kwantowa teoria informacji,

Kryptografia kwantowa
Komputery kwantowe
Algorytmy kwantowe
Teleportacja kwantowa

Fundamentalne zagadnienia mechaniki kwantowej:

Pomiar, dekoherencja,
splątanie kwantowe,
interpretacje mechaniki kwantowej

Biologia molekularna

Własności dużych molekuł,
dynamika molekularna
łańcuchów białkowych: DNA,
RNA, reakcje enzymatyczne,
projektowanie leków

Kosmologia kwantowa

Ewolucja wczesnego wszechświata

Teorie unifikacji oddziaływań:

Teoria superstrun, pętłowa grawitacja, rozszerzenia supersymetryczne MS,...